1922. No. 7—9.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 104.

SIEBENTES BIS NEUNTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Finnland Marka 45.—; Holland fl. 8.50; Japan £ -14-; Italien Lire 45.—; Norwegen

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Hans Meerwein: Über bicyclische und polycyclische Verbindungen mit Brückenbindung. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge. Mitbearbeitet von Franz Kiel, Gustav Klösgen und Edwin Schoch 161

B. Rassow und K. Hoffmann: Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle . . . 201

Erich Müller: Berlinerblau und Turnbullsblau V. 241

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

III. Reinheitsgrad des Xylans aus Strohzellstoff. Von Emil Heuser und Maria Braden 251

IV. Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Säuren. Von Emil Heuser und Ludwig Brunner 264

K. Elbs und Fr. Schliephake: Über Azopikrinsäure (2,2',4,4',6,6'-Hexanitro-5,5'-dioxyazobenzol) 281

Artur Bygdén: Nochmals über die Darstellung von Brommethyl . . 285

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Über bicyclische und polycyclische Verbindungen mit Brückenbindung.
Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge.

Von

Hans Meerwein.

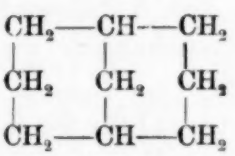
Mitbearbeitet von **Franz Kiel, Gustav Klösgen** und **Edwin Schoch.**

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 2. Juli 1922.)

Unsere Kenntnisse der bicyclischen und polycyclischen Verbindungen mit Brückenbindung beschränken sich, soweit es die rein carbocyclischen Verbindungen betrifft, im wesentlichen auf die wenigen Typen, die uns in den bicyclischen Terpenen und Campherarten von der Natur geliefert werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß sich diese Klasse von Verbindungen dem synthetischen Aufbau bisher nur in sehr beschränktem Maße zugänglich erwiesen hat.[1])

Nachdem es mir in Gemeinschaft mit W. Schürmann[2]) vor einiger Zeit gelungen war, eine äußerst einfache und glatt verlaufende Synthese von Abkömmlingen des Bicyclo-[1,3,3]-nonans



[1]) Eine Zusammenstellung der Arbeiten, welche sich mit der synthetischen Darstellung bicyclischer Verbindungen mit Brückenbindung befassen, wurde in der ersten Abhandlung (Ann. Chem. **398**, 197 Anm. 1) gegeben; vgl. auch E. Mohr, dies. Journ. [2] **98**, 325 (1918).

[2]) Ann. Chem. **398**, 196 (1913).

aufzufinden, hielt ich es daher für der Mühe wert, diese Verbindungsklasse etwas eingehender zu untersuchen. Hierbei leiteten mich zwei Gesichtspunkte: Einmal erschien mir ein Vergleich der physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften des Bicyclononans und seiner einfachsten Derivate mit den entsprechenden Verbindungen der Campherreihe von Interesse, andererseits hoffte ich aus einer eingehenden Untersuchung Anhaltspunkte für die räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome in diesen bicyclischen Verbindungen zu gewinnen.

Konstruiert man sich mit Hilfe der Atommodelle die Raumformel des Bicyclo-[1,3,3]-nonans, so ergibt sich, wie die folgende Wiedergabe zeigt, die Möglichkeit einer völlig spannungslosen Anordnung der 9 Kohlenstoffatome. Hierdurch erklärt sich einerseits die große Bildungsneigung, andererseits die Beständigkeit der Bicyclononanderivate. Man wird daher wohl auch mit der Möglichkeit des Vorkommens eines derartigen Ringsystems in den Molekülen natürlicher Stoffe rechnen dürfen. Bisher ist allerdings nur ein stickstoffhaltiger Abkömmling desselben im Pseudopelletierin in der Natur aufgefunden worden.

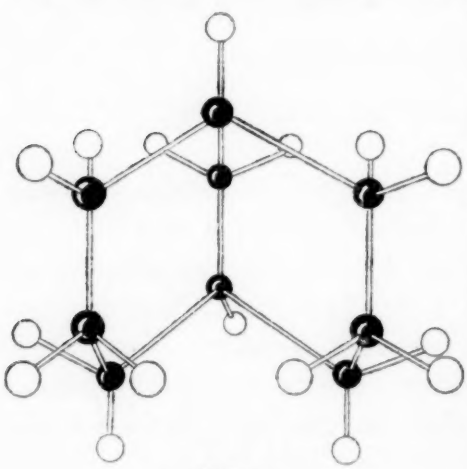
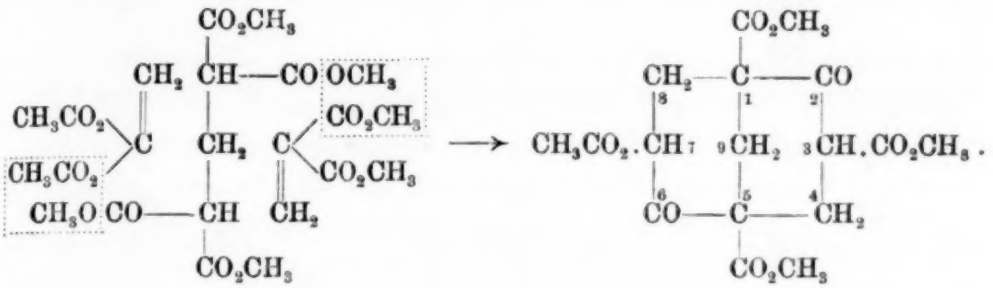


Abb. 1.

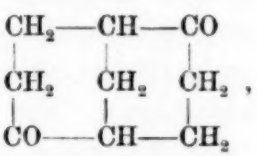
Noch von einem anderen Gesichtspunkte aus beansprucht die Raumformel des Bicyclononans ein gewisses Interesse, da in ihr die Anordnung der Kohlenstoffatome die gleiche ist, wie sie nach den Untersuchungen von Laue und Bragg im Diamantkrystall vorliegt.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen bildet der Bicyclo-[1, 3, 3]-nonandion-2, 6-tetracarbonsäureester-1, 3, 5, 7. Derselbe entsteht, wie ich in Gemeinschaft mit W. Schürmann gefunden habe, leicht und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Natriummethylat auf ein Gemisch von 1 Mol. Methylen-bismalonsäureester und 2 Mol. Me-

thylen-monomalonsäureester, wie man es durch Kondensation von 3 Mol. Formaldehyd mit 4 Mol. Malonsäureester unter Zusatz von Piperidin erhält. Die Kondensation vollzieht sich unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäureester nach folgendem Schema:



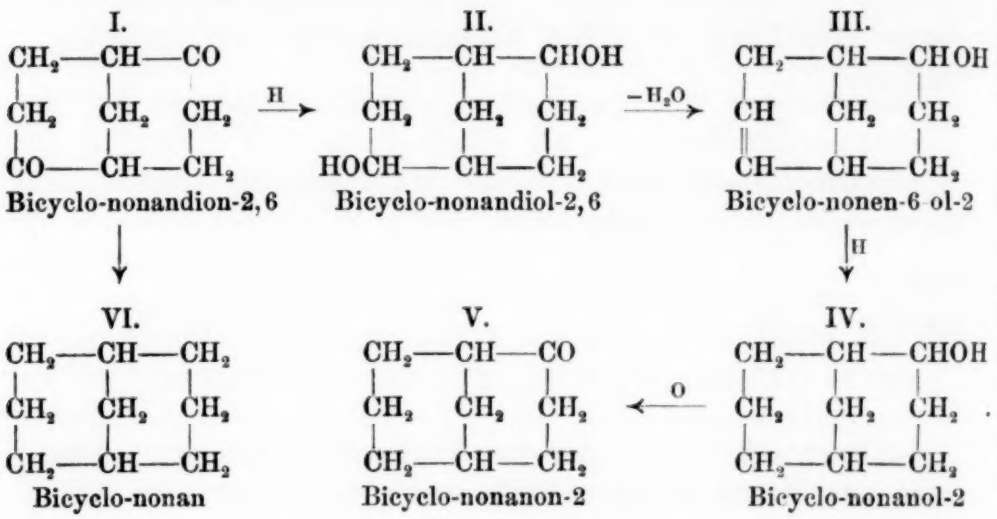
Durch Abspaltung der vier Carbmethoxylgruppen erhält man aus diesem Tetracarbonsäureester in quantitativer Ausbeute das Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6



dessen Konstitution in der ersten Abhandlung durch Abbau einwandfrei sichergestellt wurde.

Durch einfache Umformungen ließen sich, ausgehend von diesem Diketon, das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und eine Reihe seiner einfachsten Derivate erhalten. Reduziert man das Diketon (I) in wäßriger Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht neben einer weiter unten zu besprechenden Verbindung das entsprechende Glykol, das Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 (II). Beim Erwärmen mit etwa 35 prozent. Schwefelsäure geht letzteres unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2 (III) über, das sich mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz glatt zum Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2 (IV) reduzieren läßt. Durch Chromsäure wird letzteres zum Bicyclo-[1,3,3]-nonanon-2 (V), dem eigentlichen Analogon des Camphers oxydiert. Das Bicyclo-[1,3,3]-nonan (VI) selbst wurde aus dem Disemicarbazon des Bicyclononandions durch Erhitzen mit Natriumäthylat nach der Methode

von Wolff[1]) dargestellt. Folgende Zusammenstellung erläutert diese Übergänge:



Sämtliche Verbindungen besitzen große Krystallisationsfähigkeit und zeigen mit den korrespondierenden Derivaten der Campherreihe eine zum Teil überraschend große Ähnlichkeit. Die Verbindungen III, IV und V besitzen einen ausgesprochen campherartigen Geruch, insbesondere ist das Bicyclononanol in seinem Geruch vom Isoborneol kaum zu unterscheiden. Das Bicyclononan gleicht in Aussehen und Geruch völlig dem Camphan. Typisch ist ferner die große Flüchtigkeit dieser Substanzen, ihre große Sublimationsneigung und die für die Verbindungen der Campherreihe charakteristische Plastizität der Krystalle. Ähnlich wie der Campher und eine Reihe seiner Derivate lassen sich diese Verbindungen nicht pulverisieren, sondern drücken sich beim Reiben zu einer durchscheinenden, paraffinähnlichen Masse zusammen. Auch die geringe Neigung zur Überschmelzung, d. h. die große Krystallisationsgeschwindigkeit, verbunden mit einer geringen Schmelzwärme, teilen diese Verbindungen mit den bicyclischen Terpenderivaten. Alle diese Eigenschaften scheinen demnach für bicyclische Verbindungen mit Brückenbindung charakteristisch zu sein und nur in untergeordnetem

[1]) Ann. Chem. **394**, 86 (1912).

Maße durch die Anzahl der Ringglieder und den Eintritt von Methylgruppen verändert zu werden.[1])

Ein Vergleich der physiologischen Wirkung des Bicyclononanons und Bicyclononanols mit derjenigen des Camphers wurde in liebenswürdigster Weise von Herrn Dr. Josef Schüller am pharmakologischen Institut der Universität Leipzig angestellt.

Injiziert man einem Kaninchen 1 g Campher in Öl gelöst pro kg Tier subkutan, so erfolgen nach etwa 10—20 Minuten auf ein Stadium gesteigerter Erregung mehrere typische Krampfanfälle. Danach ist das Tier wieder mehr oder weniger normal.

Eine analoge Behandlung mit Bicyclononanon bewirkte keine Erregung und keine Krampfanfälle, vielmehr macht sich in diesem Falle eine lähmende Wirkung bemerkbar. Nach etwa $^1/_2$ Stunde verschwinden diese Erscheinungen, und das Tier erholt sich wieder vollkommen.

Bei dem gleichen Versuche mit Bicyclononanol zeigte das Tier im Verlaufe der ersten $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde deutliche Zeichen von Erregung, aber keine Krampfanfälle.

Bei einem durch Chloralhydrat stark geschädigten Froschherzen (7 Pulsschläge pro Minute) bewirkt Auftröpfeln einer 10prozent. Bicyclononanon- bzw. Bicyclononanol-öllösung keine Herzschlagsteigerung.

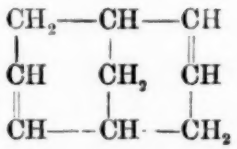
Ebensowenig ließ sich durch intravenöse Injektion einer mit Bicyclononanon bzw. Bicyclononanol gesättigten Ringerlösung eine Blutdrucksteigerung beim Kaninchen nach vorhergehender starker Vergiftung durch Chloralhydrat beobachten.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß eine Parallele zwischen dem Bicyclononanon und Campher hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung nicht besteht.

Unter den oben wiedergegebenen Umwandlungsreaktionen des Bicyclononandions beansprucht, wie ich glaube, die glatte Überführung des Glykols (II) in den ungesättigten Alkohol, das Bicyclononenol (III), beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure eine etwas eingehendere Erörterung. Es erscheint auffällig, daß die Reaktion so glatt bei der Abspaltung

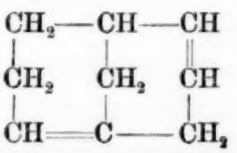
[1]) Vgl. E. Mohr, dies. Journ. [2] 98, 331 (1918).

von 1 Mol. Wasser stehen bleibt und nicht, wenigstens teilweise, darüber hinaus zum zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem Bicyclononadien, führt.[1]) Alle bisherigen Versuche, die zweimalige Wasserabspaltung zu erzwingen, verliefen ergebnislos. Es wurde stets entweder das Bicyclononenol oder bei energischer Einwirkung eine völlig verharzte Masse erhalten, ohne daß nachweisbare Mengen des zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffs entstanden waren. Dies Ergebnis ist auffallend, da sich nicht einsehen läßt, warum das $\Delta^{2,6}$-Bicyclononadien



ein so geringe Beständigkeit besitzen sollte.

Ich halte es daher für wahrscheinlicher, daß die Abspaltung des zweiten Moleküls Wasser aus dem Bicyclononandiol, wenn sie erzwungen wird, aus sterischen Gründen nicht zu einem $\Delta^{2,6}$-Bicyclononadien obiger Formel führt, sondern in anderer Richtung verläuft, indem unter Zwischenbildung des nach der Bredtschen Regel[2]) unbeständigen $\Delta^{2,5}$-Bicyclononadiens



unter Aufrichtung der Kohlenstoffbrücke ein Methylcyclooctatrien entsteht, dessen leichte Polymerisationsfähigkeit ohne weiteres verständlich erscheint.

Das verschiedene Verhalten der beiden Hydroxylgruppen im Bicyclononandiol ist zunächst überraschend, da bei der in der Ebene geschriebenen Formel des Glykols die beiden

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Ein analoges Verhalten zeigt, wie ich inzwischen mit Herrn G. Klösgen gefunden habe, das 2,6-Diamino-bicyclononan. Beim Erhitzen seines Dichlorhydrats geht es unter Abspaltung von nur 1 Mol. Ammoniumchlorid in das 2-Amino-bicyclononen-6 über. Auch bei dieser Reaktion entsteht kein Bicyclononadien.

[2]) Ann. Chem. **395**, 28 (1913); Bredt u. Holz, dies. Journ. [2] **95**, 134, 144 (1917).

Hydroxyle völlig gleichartig gebunden erscheinen. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn man der Formulierung des Glycols die eingangs wiedergegebene Raumformel des Bicyclononans zugrunde legt. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Raumformel des Bicyclononandiols in zwei verschiedenen Ansichten:

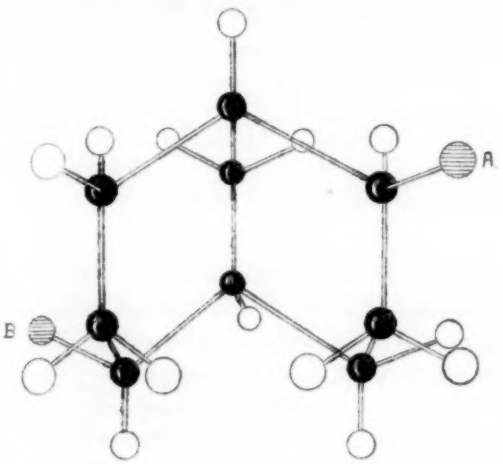


Abb. 2.

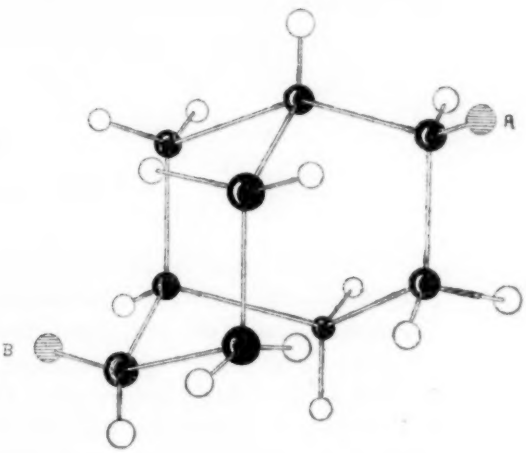


Abb. 3.

Man erkennt leicht, daß in dieser räumlichen Formel die beiden Hydroxyle nicht gleichartig gelagert sind. Die Hydroxylgruppe *A* liegt mit einem der Wasserstoffatome der benachbarten CH_2-Gruppe in einer Ebene, während die Hydroxylgruppe *B* sich gegenüber den Wasserstoffatomen der benachbarten CH_2-Gruppe in verschiedenen Ebenen, also gewissermaßen in einer trans-Stellung oder besser gesagt meso-trans-Stellung [1]) befindet. Danach erscheint es verständlich, daß sich die beiden Hydroxyle hinsichtlich ihrer Neigung zur Wasserabspaltung und der Richtung, nach der dieselbe erfolgt, verschieden verhalten.

In der oben wiedergegebenen Formel des Bicyclononandiols befinden sich die beiden Hydroxyle zueinander in der trans-Stellung.[2]) Die stereoisomere cis-Form des Glykols, wie

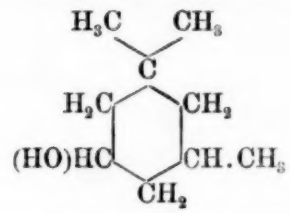
[1]) Vgl. Bredt, Ann. Chem. **395**, 29 (1913).

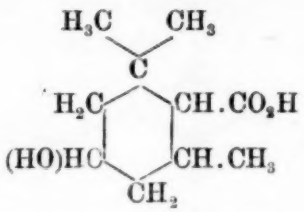
[2]) Auf dieser trans-Stellung der beiden Hydroxyle beruht letzten Endes ihr verschiedenes Verhalten bei der Wasserabspaltung. Eine

sie bei der Reduktion ähnlich gebauter Diketone, z. B. bei dem Übergange des p-Diketohexamethylens in Chinit, neben

---

ähnliche Verschiedenheit der stereoisomeren Formen von Hydroxylverbindungen hinsichtlich der Leichtigkeit der Wasserabspaltung wurde von Knoevenagel [Ann. Chem. **297**, 199 (1897)] beim Dihydroisophorol (I) sowie von Merling u. Welde [Ann. Chem. **366**, 192 (1909)] bei der δ-Oxy-cyclogeraniolan-carbonsäure (II) gemacht:





Mir scheinen diese Beobachtungen nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß im Cyclohexan, ebenso wie im Bicyclononan, die Kohlenstoffatome des Hexamethylenringes nicht in einer, sondern in zwei Ebenen, d. h. völlig spannungslos gelagert sind. In diesem Falle ist die Lage der Hydroxylgruppen in den cis- und trans-Formen obiger Verbindungen gegenüber den Wasserstoffatomen der benachbarten CH_2-Gruppe in gleicher Weise verschieden, wie dies für das Bicyclononandiol entwickelt wurde.

Bei der Annahme eines nicht ebenen Baues des Cyclohexanringes sollten, wie von Sachse [Ber. **23**, 1363 (1890); Ph. Ch. **10**, 203 (1892)] ausführlich dargelegt wurde, das Cyclohexan und seine Monosubstitutionsprodukte in zwei verschiedenen Formen existieren, die sich durch folgende Formelbilder wiedergeben lassen:

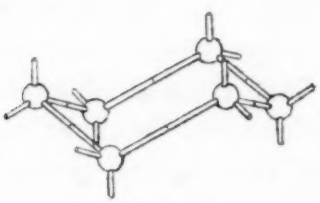


Abb. 4.

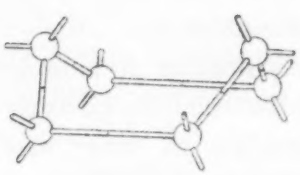
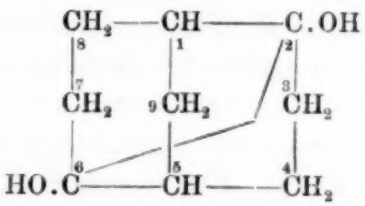


Abb. 5.

Daß sich diese Isomerie bisher in keinem Falle hat realisieren lassen, ist darauf zurückzuführen, daß die beiden Formen ohne nennenswerten Energieaufwand ineinander übergehen können, so daß sich die durch die jeweiligen Substituenten begünstigte Form bzw. ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen momentan herstellt. Auch auf die chemischen Umformungen der Hexamethylenderivate, z. B. Wasserabspaltung, Anhydridbildung von Dicarbonsäuren usw. hat die Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Form aus dem gleichen Grunde im allgemeinen keinen Einfluß. Nur unter besonderen Bedingungen, so in bicyclischen Ringsystemen und anscheinend auch durch Anhäufung von

der trans-Form entstehen, konnte trotz sorgfältigster Krystallisation niemals beobachtet werden. An ihrer Stelle bildet sich bei der Reduktion des Bicyclononandions, bedingt durch die eigenartige Anordnung der Kohlenstoffatome ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Glykol, dem nach seinem Verhalten und Umwandlungen die Formel eines tricyclischen Pinakons



zuerteilt werden muß. Dem A. v. Baeyerschen Vorschlag[1]) in bezug auf die Nomenklatur tricyclischer Ringsysteme folgend, bezeichne ich dieses Pinakon als Tricyclo-[1, 3^2, 3^6, 0]-nonandiol-2,6.

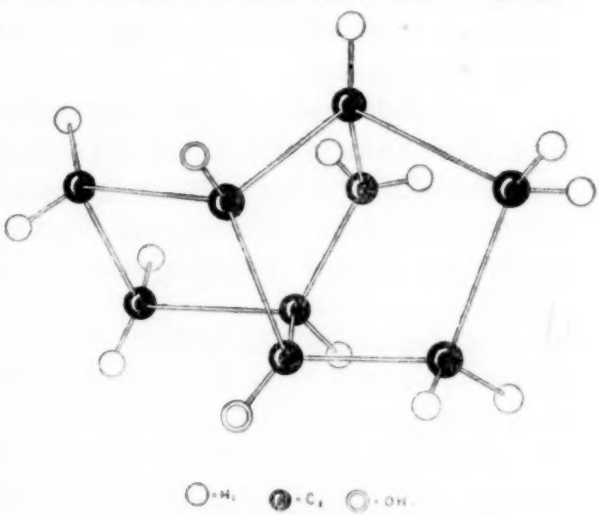


Abb. 6.

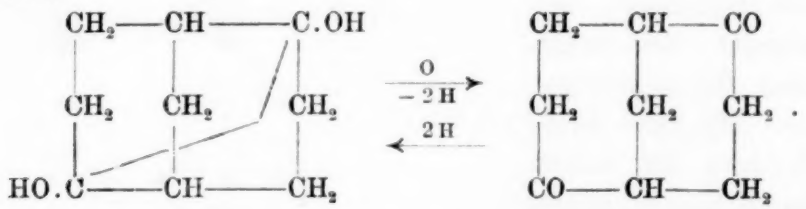
Der zunächst vielleicht überraschende leichte Übergang der bicyclischen Verbindung in die tricyclische, verschwindet bei räumlicher Betrachtungsweise. Ich gebe daher auch hier die nebenstehende Raumformel des Tricyclononandiols wieder, aus der hervorgeht, daß die in diesem polycyclischen Ringsystem herrschende Spannung nur gering ist.

Methylgruppen erlangt das Molekül eine derartige Starrheit, daß der Übergang der beiden Formen ineinander erschwert wird, was sich in dem oben angeführten, verschiedenen chemischen Verhalten stereoisomerer Formen zu erkennen gibt. In diesen Fällen scheint mir unter Umständen auch die Möglichkeit zur Realisierung der beiden verschiedenen Formen des Cyclohexanringes gegeben. Vgl. E. Mohr, dies. Journ. [2] **98**, 321 (1918).

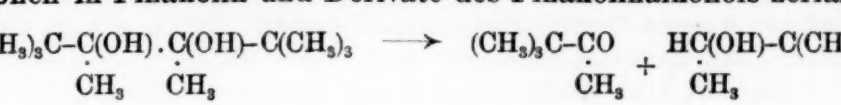
[1]) Ber. **46**, 2110 (1913).

Die Formel des tricyclischen Pinakons von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$ gründet sich auf folgendes Verhalten: Die Verbindung ist monomolekular, was außer durch die Molekulargewichtsbestimmung durch den niedrigen Schmelzpunkt (141°) und die wenn auch geringe Dampfflüchtigkeit bewiesen wird. Sie enthält keine Carbonylgruppe, da sie nicht mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid reagiert, noch auch durch energische Reduktion mit Natriumamalgam verändert wird. Dagegen liefert sie glatt eine wohlkrystallisierte Diacetyl- und Dibenzoylverbindung, sowie ein Diphenylurethan. Gegenüber wasserentziehenden Mitteln ist das Pinakon außerordentlich beständig. Erst durch Kochen mit mindestens 70 prozent. Schwefelsäure wird es verändert unter Bildung einer dem Methylcyclohexenon ähnlich riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Verbindung. Die Ausbeuten an dieser Substanz sind jedoch so gering, daß ihre weitere Untersuchung nicht möglich war.

Auf den ersten Blick überraschend ist das Verhalten des Pinakons gegenüber Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung. Hierbei wird es quantitativ unter Verbrauch eines Sauerstoffatoms und Fortoxydation zweier Wasserstoffatome in das ursprüngliche Bicyclononandion zurückverwandelt:

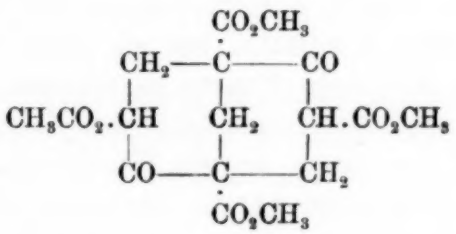


Der tricyclische Ring wird also mit derselben Leichtigkeit gesprengt, mit der er gebildet wird. Eine ähnliche leichte Spaltung zwischen den hydroxyltragenden Kohlenstoffatomen ist jedoch bei Pinakonen mehrfach beobachtet, ja man kann sagen, für diese Verbindungen geradezu charakteristisch. Ganz besonders ausgeprägt tritt diese Eigenschaft z. B. beim Pinakon des Pinakolins hervor, das bei den verschiedenartigsten Reaktionen in Pinakolin und Derivate des Pinakolinalkohols zerfällt:



Auch die aromatischen Pinakone werden beim Erhitzen glatt in 1 Mol. Keton und 1 Mol. Alkohol gespalten. Die leichte Rückverwandlung des tricyclischen Pinakons in das bicyclische Diketon verliert damit ihren auffallenden Charakter. Gerade die Tatsache, daß bei diesem Übergange, wie analytisch festgestellt worden ist, nur ein Sauerstoffatom verbraucht wird, während zur Umwandlung des Glykols in das Diketon zwei Sauerstoffatome erforderlich sind, scheint mir einer der wichtigsten Beweise für die angenommene Formulierung zu sein.

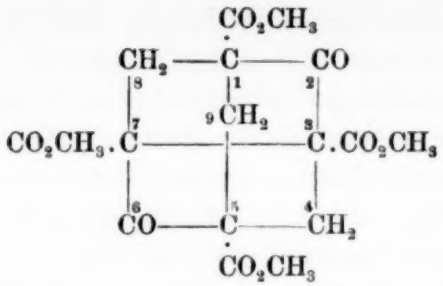
Eine weitere, ebenso leicht verlaufende Umwandlung des Bicyclononanringes in eine tricyclische Verbindung habe ich gemeinsam mit Herrn E. Schoch beim Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester



beobachtet.

Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich auf das eigenartige und charakteristische Verhalten des Kupfersalzes dieses β-Ketonsäureesters hingewiesen. Erhitzt man dieses Salz, so schmilzt es zunächst zu einer dunkelgrünen Schmelze, die sich beim höheren Erhitzen unter Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt, während ein rasch erstarrendes Öl abdestilliert. Durch Krystallisation aus Amylalkohol erhält man die Verbindung in farblosen Blättchen, die bei 247—248° schmelzen. Die gleiche Substanz entsteht durch Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters.

Die Verbindung enthält zwei Wasserstoffatome weniger, als der ursprünglicher Ester, besitzt keine sauren Eigenschaften mehr und zeigt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Bildungsweisen und Eigenschaften beweisen, daß eine tricyclische Verbindung von folgender Formel



vorliegt. Systematisch ist dieselbe als Tricyclo-[1,3³,3⁷,0]-nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1,3,5,7 zu bezeichnen.

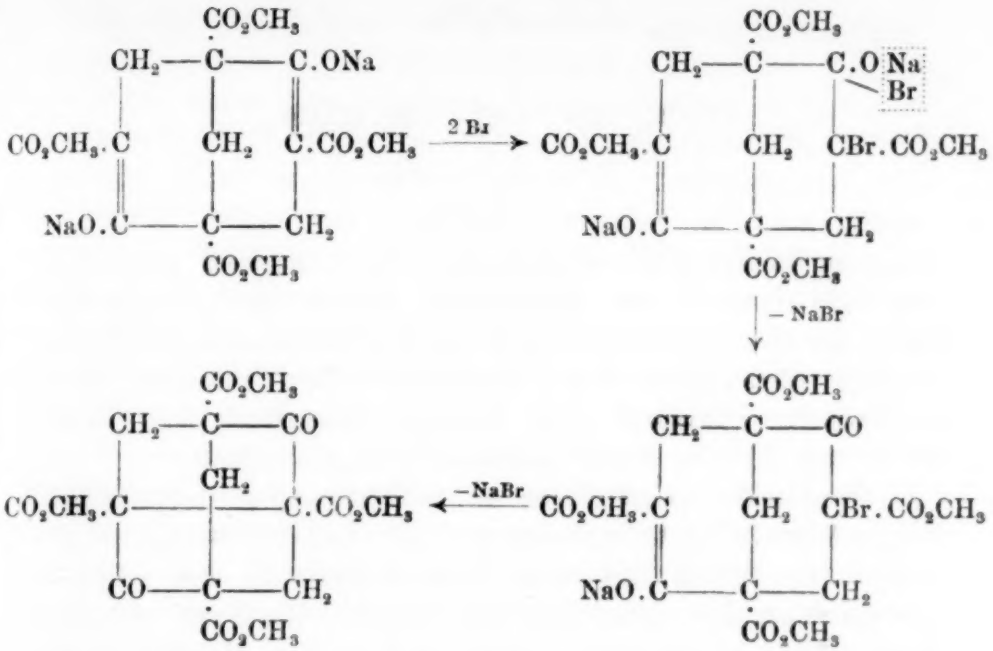
Die Beschaffung größerer Mengen dieses tricyclischen Esters bereitete anfangs Schwierigkeiten. Die Bildungsweise durch Destillation des Kupfersalzes kommt als Darstellungsmethode nicht in Betracht. Aber auch die Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters lieferte unbefriedigende und vor allen Dingen ganz unregelmäßige Resultate, bis ich dazu überging, diese Reaktion in ihre einzelnen Phasen zu zerlegen.

Auf Grund der Untersuchungen von K. H. Meyer[1]) über die Anlagerung von Brom an die Enolformen der β-Ketonsäureester und β-Diketone war anzunehmen, daß bei der Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters zunächst das Natriumsalz des monogebromten Esters entsteht, das dann durch intramolekulare Alkylierung in den tricyclischen Ester übergeht. Folgende Formeln (S. 173) geben den mutmaßlichen Reaktionsverlauf wieder.

Durch Einwirkung von zwei Atomen Brom auf das Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters gelang es leicht, den monogebromten Ester zu gewinnen. Dieser Ester läßt sich nun in der Tat durch Einwirkung von Natriummethylat in alkoholischer Lösung mit vorzüglicher Ausbeute in den tricyclischen Ester überführen, wenn dafür gesorgt wird, daß während der ganzen Reaktion das Natriummethylat niemals im Überschuß vorhanden ist, da der tricyclische Ester selbst durch geringe Mengen Natriummethylat in weiter unten zu erörternder Weise verändert wird.

---

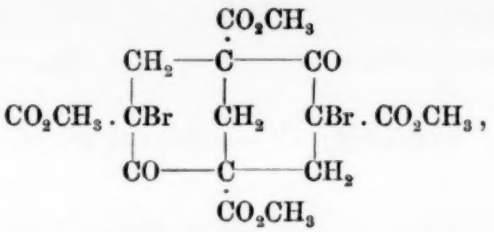
[1]) Ann. Chem. **380**, 215 (1911).



Durch diese Darstellung des tricyclischen Esters ist einmal der Reaktionsmechanismus der Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters im Sinne des oben wiedergegebenen Reaktionsschemas erwiesen, andererseits auch die Konstitution der tricyclischen Verbindung sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Für die präparative Darstellung des tricyclischen Esters ist die Isolierung der einzelnen Zwischenprodukte nicht erforderlich; man kann vielmehr in einfachster Weise so verfahren, daß man zu der alkoholischen Lösung des bicyclischen Esters zunächst 1 Mol. alkoholisches Natriummethylat und hierauf 2 Atome Brom ebenfalls in alkoholischer Lösung zufließen läßt. Zu der so erhaltenen Lösung bzw. Suspension des monogebromten Esters läßt man unter kräftigem Rühren ein zweites Molekül Natriummethylat in dem Maße zutropfen, daß die Lösung niemals alkalisch wird. Die Ausbeuten an tricyclischem Ester betragen nach diesem Verfahren etwa 90% der Theorie.

Überraschend ist bei dieser Reaktion die Leichtigkeit, mit der die Bildung der tricyclischen Verbindung erfolgt. Die Neigung zur Bildung dieses Ringsystems ist so groß, daß der 3,7-Dibrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester



den man leicht durch Einwirkung von 4 Atomen Brom auf das Dinatriumsalz des bicyclischen Esters erhält, beim Erhitzen für sich, unter Abspaltung von elementarem Brom in den tricyclischen Ester übergeht. Eine ähnliche kernsynthetische Reaktion unter direkter Abspaltung von Brom ist meines Wissens bisher nicht bekannt geworden.

Verständlich wird dieser leichte Übergang des bicyclischen Ringsystems in das tricyclische erst bei räumlicher Betrachtungsweise. Die beiden folgenden Formelbilder, die den räumlichen Bau des tricyclischen Esters von zwei verschiedenen Seiten wiedergeben, zeigen, daß in dem Molekül dieser

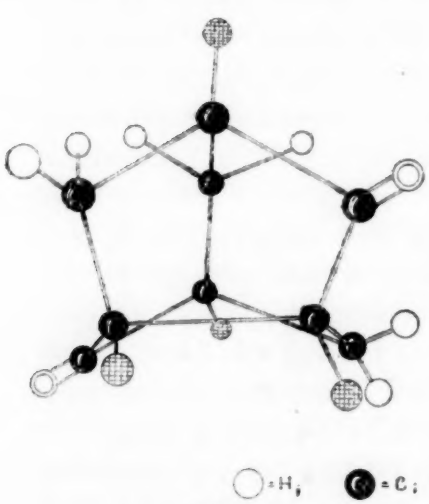


Abb. 7.

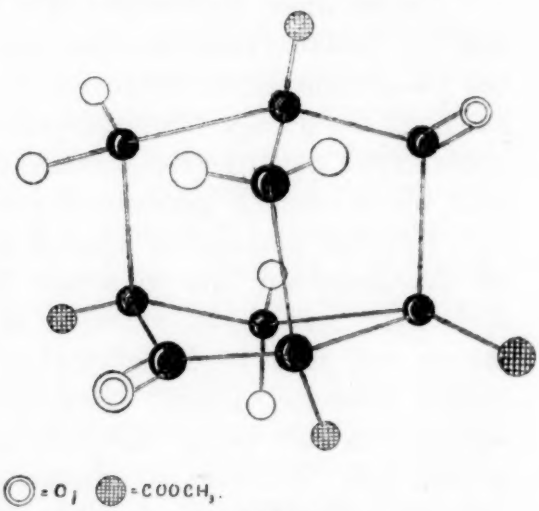
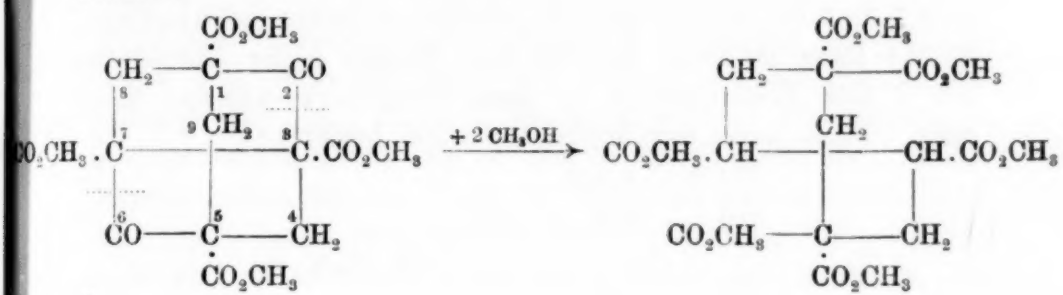


Abb. 8.

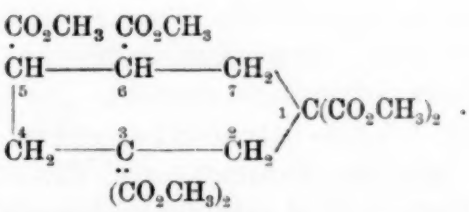
kompliziert gebauten Verbindung nur eine geringe Spannung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist.[1])

[1]) Vergleicht man die Raumformel des tricyclischen Esters mit derjenigen des Tricyclononandiols (S. 169), so sieht man, daß in diesen zwei Verbindungen die beiden möglichen spannungsfreien Formen des Cyclohexanringes (vgl. Anm. 2, S. 168) enthalten sind. Da beide Verbindungen so leicht aus Derivaten des Bicyclononans entstehen, so

So widerstandsfähig der Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester gegen hohe Temperaturen ist, da er sich nahezu unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillieren läßt, so empfindlich ist er, wie schon angedeutet, gegenüber alkalischen Agentien. Über die hierbei auftretenden Umwandlungen gab die Einwirkung von Natriummethylat auf den Ester Aufschluß. Schüttelt man den tricyclischen Ester mit 1 prozent. Natriummethylatlösung in der Kälte, so ist nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden der gesamte Ester in eine neue Verbindung vom Schmp. 128° übergegangen. Dieselbe ist aus dem tricyclischen Ester durch Aufnahme von 2 Mol. Methylalkohol entstanden, besitzt also die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_{12}$. Die Verbindung enthält, wie die Bestimmung der Methoxylzahl und die Verseifung mit Barytwasser ergibt, 6 Carbmethoxylgruppen. Ihre Entstehung kann daher wohl kaum anders als durch zweimalige Aufspaltung des tricyclischen Ringes gedeutet werden:



oder

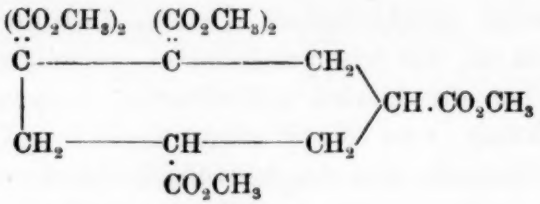


Das Umwandlungsprodukt ist also ein Cycloheptanhexacarbonsäureester. Ist die Aufspaltung des tricyclischen Esters zwischen den Kohlenstoffatomen 1,2 und 5,6 bzw. 1,2 und 6,7 eingetreten, so gelangt man, wie sich leicht

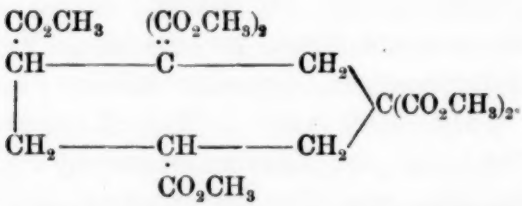
---

folgt daraus, daß selbst in diesem starren bicyclischen Ringsystem die beiden spannungsfreien Formen des Cyclohexanringes ohne nennenswerten Energieaufwand ineinander übergehen können.

ableiten läßt, zu folgenden beiden isomeren Cycloheptan-hexacarbonsäureestern:

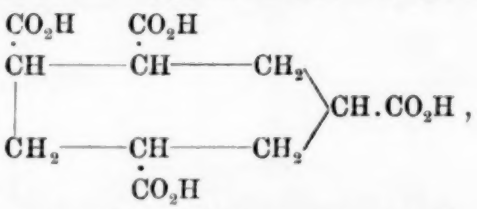


und



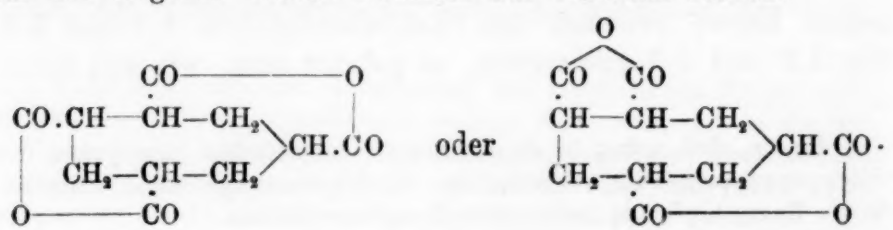
Ich habe keine Versuche zur Entscheidung zwischen diesen drei möglichen Formeln unternommen.

Durch Verseifung mit Barytwasser und vorsichtige Zersetzung des entstehenden Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die zugehörige Cycloheptan-hexacarbonsäure, welche beim längeren Kochen mit Wasser unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd in eine Tetracarbonsäure übergeht. Diese kann nur folgende Formel besitzen:



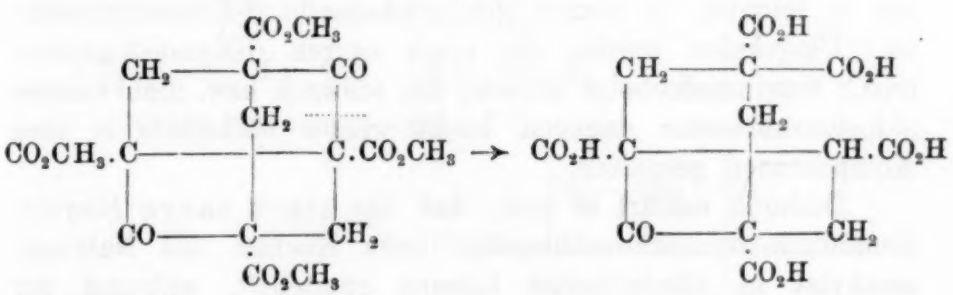
da aus allen drei, oben wiedergegebenen Hexacarbonsäuren die gleiche Tetracarbonsäure entsteht. Die Säure ist also eine Cycloheptan-1,3,5,6-tetracarbonsäure.

Durch längeres Erhitzen auf 220—230° oder durch Kochen mit Acetylchlorid geht die Cycloheptan-tetracarbonsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in ein Dianhydrid über, für das folgende beiden Formeln zur Auswahl stehen:

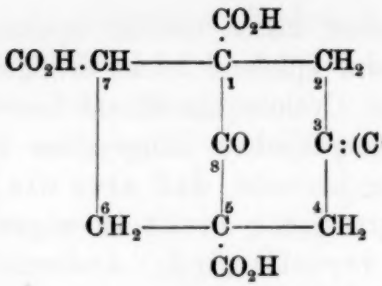


Da der tricyclische Ester nahezu spannungslos gebaut ist, scheint mir aus der spielend leicht erfolgenden Umwandlung desselben in ein Cycloheptanderivat hervorzugehen, daß auch in diesem monocyclischen Ringsystem keine oder nur eine geringe Spannung herrscht, daß also die Kohlenstoffatome im Cycloheptanring nicht in einer, sondern in mehreren Ebenen verteilt sind. Andernfalls müßte man die wenig wahrscheinliche Annahme machen, daß die ursprünglich spannungsfrei gelagerten Kohlenstoffatome freiwillig in einen Spannungszustand übergehen.[1])

Während die Einwirkung von alkoholischem Natriummethylat auf den Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester sofort unter zweimaliger Aufspaltung des Ringes zu einer monocyclischen Verbindung führt, scheint es durch Verseifung des tricyclischen Esters mit Barytwasser zu gelingen, die Reaktion bei der Aufspaltung nur eines Ringes aufzuhalten und so zu einer bicyclischen Verbindung zu gelangen. So erhielt ich bei dieser Verseifung und nachheriger Zerlegung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_{11}$, die sich demnach von der Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäure durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Nach der Titration ist die Säure fünfbasisch. Beim Erhitzen auf 240° spaltet sie Kohlendioxyd, aber kein Wasser ab. Alle diese Eigenschaften lassen sich zwanglos erklären, wenn man bei der Verseifung des tricyclischen Esters mit Barytwasser eine einmalige Aufspaltung des Ringes in folgendem Sinne annimmt:



[1]) Vgl. E. Mohr, dies. Journ. [2] **103**, 316 [1918]; Windaus und Hückel, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-physik. Kl. 1921, S. 15; Derx, Rec. **41**, 327 [1922].



oder

Die Säure wäre als Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure-1,3,3,5,7 zu bezeichnen. Bei der Annahme einer Ringsprengung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 entsteht eine isomere Säure mit anderer Verteilung der Carboxylgruppen.

Die Untersuchung dieser bicyclischen Verbindung ist deshalb nicht zu einem abschließenden Ergebnis gekommen, weil es nicht gelang, ihre Bildungsbedingungen genau festzulegen. Bei scheinbar völlig analog ausgeführten Verseifungen wurden Gemische der bicyclischen Säure mit der durch zweimalige Ringspaltung entstehenden Cycloheptan-hexacarbonsäure erhalten, die sich nicht von einander trennen ließen. Ich mußte daher darauf verzichten, den Konstitutionsbeweis dieser bicyclischen Verbindung einwandfrei zu führen.

Die außerordentlich leichte Aufspaltbarkeit des Tricyclononandion-tetracarbonsäureesters durch Natriummethylat und andere alkalische Agenzien ist auf Grund der Dieckmannschen[1]) Untersuchungen über die Acetessigesterkondensation und deren Umkehrung nicht weiter überraschend. Nach seinen Versuchen verläuft die Acetessigesterbildung im allgemeinen um so leichter, je saurer der entstehende β-Ketonsäureester ist. Umgekehrt werden die stark sauren β-Ketonsäureester durch Natriumalkoholat schwer, die schwach bzw. nicht sauren β-Ketonsäureester dagegen leicht wieder rückwärts in ihre Komponenten gespalten.

Dadurch erklärt es sich, daß der stark saure Bicyclononandion-tetracarbonsäureester beim Kochen mit Natriummethylat in alkoholischer Lösung entsteht[2]), während der

---

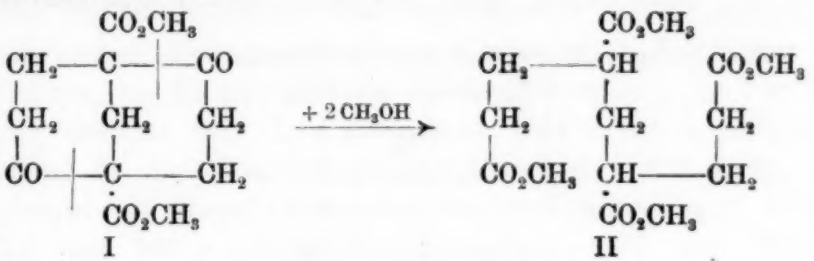
[1]) Ber. **33**, 2670 (1900); **41**, 1260 (1908); Ann. Chem. **317**, 40 (1901).

[2]) Auch der stark saure Succinylobernsteinsäureester sowie der Phloroglucin-dicarbonsäureester entstehen leicht beim Er-

nicht saure tricyclische Ester durch das gleiche Reagens schon in der Kälte mit Leichtigkeit gespalten wird.

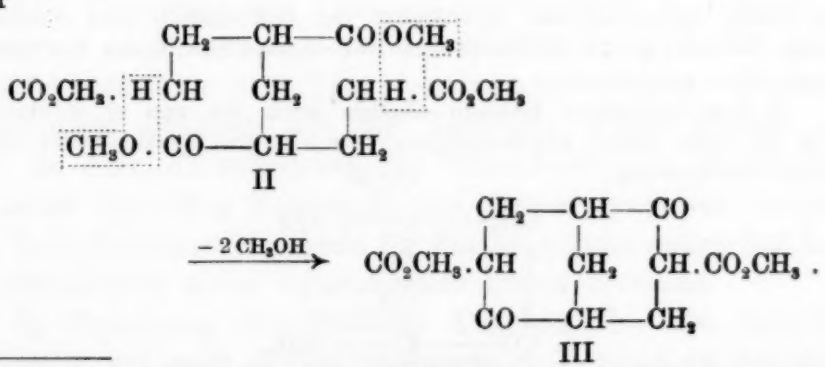
In sehr eklatanter Weise tritt dieser Zusammenhang zwischen Acidität und Spaltbarkeit bei β-Ketonsäureestern im Verhalten des seinerzeit von mir dargestellten Bicyclo-nonandion-**1,5**-dicarbonsäureesters gegenüber Natriummethylat hervor. Erwärmt man diesen nicht sauren Ester in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat, so geht er in den ebenfalls bereits von mir beschriebenen stark sauren Bicyclononandion-**3,7**-dicarbonsäureester über.

Rein äußerlich besteht diese Umwandlung also in einer Wanderung der Carbmethoxylgruppen von der 1,5-Stellung in die 3,7-Stellung. Die Reaktion ist so zu erklären, daß der nicht saure Bicyclo-nonandion-**1,5**-dicarbonsäureester (I) durch das Natriummethylat unter Aufnahme von 2 Mol. Alkohol zu einem acyclischen Tetracarbonsäureester, dem Methylendiglutarsäureester (II) aufgespalten wird, der sich in zweiter Phase unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol zu dem sauren Bicyclo-nonandion-**3,7**-dicarbonsäureester (III) zusammenschließt:



I II

oder

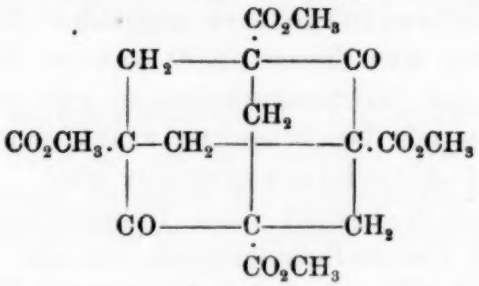


II

III

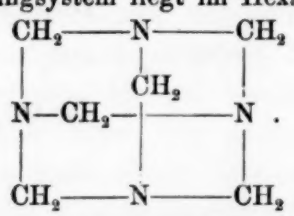
hitzen von Bernsteinsäureester bzw. Malonsäureester mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung. Man erhält nach dieser Darstellungsmethode sofort reine Produkte in vorzüglicher Ausbeute.

Die Empfindlichkeit des tricyclischen Esters gegenüber alkalischen Agenzien erklärt es auch, warum die Versuche durch Einwirkung von Methylenjodid und ähnlichen Substanzen auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters zu einer tricyclischen Verbindung von folgender Formel



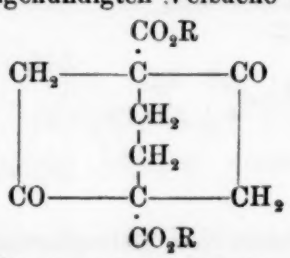
zu gelangen, nicht zum Ziele führten, obwohl in diesem tricyclischen Ringsystem die zehn Ringkohlenstoffatome, wie ein Blick auf die oben wiedergegebene Raumformel des Bicyclononans leicht erkennen läßt, völlig spannungslos mit einander verbunden sind.[1]) Es läßt sich eben unter den üblichen Arbeitsbedingungen das vorübergehende Auftreten freien Alkalis kaum vermeiden, wodurch der eventuell gebildete, nicht saure tricyclische Ester sofort gespalten wird.[2]) Ich beabsich-

[1]) Ein analoges Ringsystem liegt im Hexamethylentetramin vor:



Die völlig spannungslose Anordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome läßt die große Stabilität und Bildungstendenz dieser Verbindung verständlich erscheinen.

[2]) Aus demselben Grunde dürften auch die von A. v. Baeyer (Ber. 25, 2132 [1892]) angekündigten Versuche zur Synthese der bicyclischen Verbindung:



durch Umsetzung von Äthylenbromid mit dem Dinatriumsalz des Succinylobernsteinsäureesters gescheitert sein.

tige diese Versuche, gestützt auf die jetzt gewonnenen Erfahrungen, erneut aufzunehmen.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit zerfällt in folgende drei Abschnitte:

I. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und einige seiner einfachsten Derivate, mitbearbeitet von F. Kiel und G. Klösgen.

II. Über das Tricyclo-[1,3^2,3^6,0]-nonandiol-2,6, mitbearbeitet von G. Klösgen.

III. Über den Tricyclo-[1,3^3,3^7,0]-nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1,3,5,7, mitbearbeitet von E. Schoch.

Spezieller Teil.

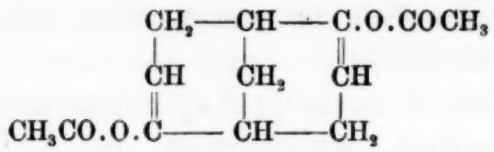
Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Die Darstellung des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters wurde gegen früher nur wenig geändert. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Kochen des aus Methylenmono- und -bismalonsäureester bestehenden Estergemisches mit alkoholischem Natriummethylat auf mindestens 8 Stunden auszudehnen, bis die ganze Masse durch Abscheidung des Natriumsalzes erstarrt ist. Das Erwärmen darf nicht unterbrochen werden, da das Reaktionsgemisch sonst zu heftig stößt. Die Ausbeute an Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester beträgt 225 g aus 500 g rohem Estergemisch = 66% der Theorie.

Die Verseifung des Tetracarbonsäureesters zur Dimethylestersäure mit Barytwasser geschah wie früher. Die Spaltung der Dimethylestersäure zum Bicyclononandion führen wir durch einstündiges Erhitzen mit der doppelten Menge Wasser auf 220° im Stahlrohrautoklaven mit Glaseinsatz aus. Es können so leicht 25—30 g Estersäure auf einmal gespalten werden. Als beste Reinigungsmethode für das Bicyclononandion hat sich die Destillation unter vermindertem Druck erwiesen.

In Ergänzung der früheren Angaben über das Bicyclononandion sei noch dessen unerwartetes Verhalten bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure angeführt. Hierbei entsteht glatt eine ungesättigte Diacetyl-

verbindung, die sich von der Dienolform des Diketons ableitet:



Die analoge Dibenzoylverbindung konnte nicht in reiner Form erhalten werden, obwohl die reichliche Abscheidung von salzsaurem Pyridin bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Pyridin auf das Bicyclononandion das Eintreten der Reaktion anzeigt. Die Beobachtungen mahnen erneut[1]) zur Vorsicht bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid zu Konstitutionsbestimmungen.

5 g Bicyclononandion werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden im Ölbad auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Zugabe von Wasser und gelindes Erwärmen zerstört. Das sich abscheidende, rasch erstarrende, dunkel gefärbte Öl, wird abgesogen, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält das Diacetyl-bicyclo-[1,3,3]-nonadien-2,6-diol-2,6 in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 78—79°. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt. Bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz erhält man unter teilweiser Eliminierung der Acetoxylgruppen ein Gemisch von Bicyclononan, Acetyl-bicyclononanol-2 und der unten beschriebenen Diacetylverbindung des Bicyclononandiols-2,6 vom Schmp. 35°.

I. 0,1936 g gaben 0,4683 CO_2 und 0,1218 H_2O.

II. 0,3685 g verbrauchten nach 1 stündigem Kochen 3,29 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

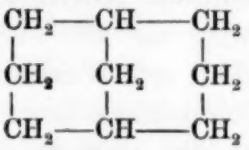
	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden: I.	II.	
C	66,1	65,99	—	%
H	6,83	7,04	—	„
V.-Z.	47,5	—	50,1	.

[1]) Lees, Chem. Zentralbl. 1903, I, 71; Mannich, Ber. 41, 564 (1908); K. H. Meyer, Ann. Chem. 398, 62 (1913).

I. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und einige seiner einfachsten Derivate.[1])

(Mitbearbeitet von **F. Kiel** und **G. Klösgen.**)

Bicyclo-[1,3,3]-nonan,

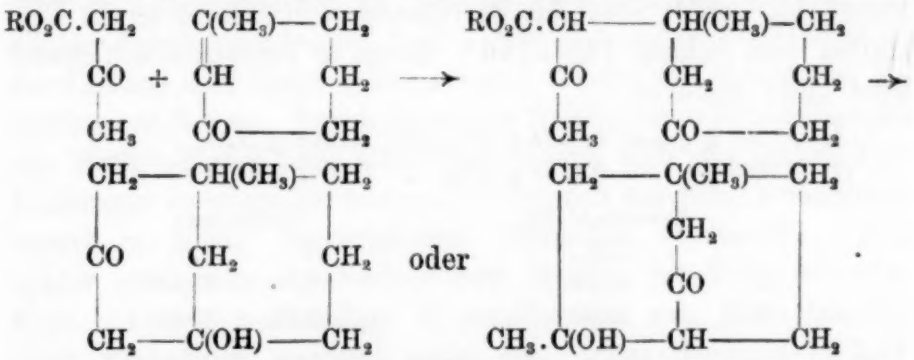


Das Bicyclononan wurde aus dem Disemicarbazon des Bicyclononandions durch Erhitzen mit Natriumäthylat nach der Methode von Wolff[2]) erhalten.

Das noch nicht beschriebene Bicyclononandion-disemicarbazon entsteht leicht. Es ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln; aus Eisessig läßt es sich umkrystallisieren. Weißes Pulver vom Schmp. 226° unter Braunfärbung.

---

[1]) Als Bicyclo-[1,3,3]-nonanderivate werden von P. Rabe [Ber. **36**, 225 (1903); **37**, 1667, 1671 (1904); Ann. Chem. **360**, 265 (1908)] eine Reihe von Verbindungen aufgefaßt, die durch Anlagerung von Acetessigester an cyclische α,β-ungesättigte Ketone (Methylcyclohexenon, Carvon) entstehen. Wie folgendes Schema zeigt, können bei dieser Reaktion sowohl Bicyclooctan- wie Bicyclononan-derivate entstehen:



Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln wurde bisher nicht erbracht. Wie bereits von E. Mohr [dies. Journ. [2] **98**, 328 (1918)] betont wurde, sind in beiden Ringsystemen die Kohlenstoffatome spannungslos angeordnet. Ihre Bildung erscheint daher von diesem Gesichtspunkte aus vollkommen gleich begünstigt. Weitere Bicyclononanabkömmlinge wurden von Knoevenagel [Ann. Chem. **281**, 39, 87 (1894); Ber. **36**, 2136 (1903)] und Stobbe und Mitarbeitern [dies. Journ. [2] **86**, 209, 226, 232 (1912)] beschrieben. Über eine Kritik dieser Formeln siehe E. Mohr, dies. Journ. [2] **98**, 326 (1918).

[2]) Ann. Chem. **394**, 156 (1912).

0,1746 g gaben 47,2 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_2N_6$:		Gefunden:
N	31,6	31,84 %.

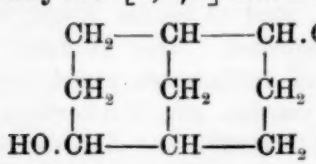
5 g Disemicarbazon werden mit einer Auflösung von 5 g Natrium in 50 ccm absolutem Äthylalkohol vermischt und im Rohrautoklaven 6 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit Wasserdampf destilliert, wobei das leicht flüchtige Bicyclononan schon mit den Alkoholdämpfen übergeht. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser als schneeweiße Krystallmasse gefällt. Dieselbe wird, da sie sich schlecht filtrieren läßt, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols gründlich mit Wasser ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird 2 Stunden über Natrium erhitzt und hierauf destilliert: Siedep. 168,5—170°. Ausbeute 40 % der Theorie.

Das Bicyclononan bildet eine schneeweiße, plastische Masse, welche den gesättigten bicyklischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Camphan in Geruch und Aussehen gleicht. Es sublimiert leicht. Durch Sublimation oder Krystallisation aus Eisessig oder Methylalkohol, in denen es ziemlich schwer löslich ist, erhält man das Bicyclononan in federförmigen Krystallen vom Schmp. 145—146°. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird nicht entfärbt.

I. 0,1390 g gaben 0,4464 g CO_2 und 0,1658 g H_2O.
II. 0,1352 g „ 0,4331 g CO_2 „ 0,1643 g H_2O.

	Berechnet für C_9H_{16}:	Gefunden: I.	II.
C	87,10	87,59	87,36 %
H	12,90	13,30	13,60 „ .

Reduktion des Bicyclononandions: trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6,



60 g Bicyclononandion werden in 1750 ccm Wasser gelöst und unter Einleiten eines Kohlendioxydstromes und kräftigem

Turbinieren bei 20—25° so lange $3^1/_2$ prozentiges Natriumamalgam in Portionen von 50 g hinzugegeben, bis eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin keine Trübung mehr gibt. Diese Reaktion auf unverändertes Bicyclononandion ist sehr empfindlich, sie zeigt das Diketon noch in einer Verdünnung von 1:10000 deutlich an. Verbraucht werden 1150 g $3^1/_2$ prozentiges Natriumamalgam entsprechend 4,4 Atomen Wasserstoff. Die Lösung wird vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert, hierauf wieder schwach sodaalkalisch gemacht und zur Trockne verdampft. Das Eindampfen muß im Vakuum geschehen, da sonst infolge der Flüchtigkeit der Reduktionsprodukte erhebliche Verluste entstehen. Der Rückstand wird fein pulverisiert, im Exsiccator vollständig getrocknet und im Soxhletapparat mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt das Reduktionsprodukt als farblose Krystallmasse zurück. Ausbeute 57 g.

Wie im theoretischen Teil auseinander gesetzt, besteht das Reduktionsprodukt aus einem Gemisch des trans-Bicylononandiols mit dem weiter unten beschriebenen Tricyclononandiol. Das Mengenverhältnis an beiden Verbindungen beträgt bei obiger Arbeitsweise etwa 1:1. Mit steigender Konzentration der Lösung und tieferen Temperatur nimmt der Gehalt an Bicyclononandiol zu. Durch langsame fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol oder Essigäther lassen sich die beiden Verbindungen voneinander trennen, wobei sich das Bicyclononandiol zuerst in Form durchsichtiger Oktaeder abscheidet. Erst später erscheinen die Nadeln bzw. Spieße des Tricyclononandiols. Durch nochmalige Krystallisation aus Methylalkohol oder Essigäther gewinnt man das trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 rein vom Schmp. 219°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigäther und Aceton, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine charakteristische Farbreaktion, welche wahrscheinlich auf der leichten Umwandlung desselben in das weiter unten beschriebene Bicyclononenol beruht. Löst man das Bicyclononandiol in Alkohol und fügt das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine

intensiv rotviolette Lösung vom Aussehen einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung. Nimmt man an Stelle des Alkohols Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, so tritt die Färbung schon nach Zusatz von $^1/_3$ Volumen Schwefelsäure ein, und zwar ist die Farbe saphirblau. Ähnliche Farbreaktionen zeigen das Cyclohexadien[1]), Sylvestren[2]), Carvestren und das Cholesterin.[3]) Die Natur dieser Farbreaktionen ist bisher unaufgeklärt.

I. 0,2791 g gaben 0,7049 g CO_2 und 0,2608 g H_2O.
II. 0,2731 g „ 0,6892 g CO_2 „ 0,2527 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	69,18	68,90	68,85 %
H	10,33	10,45	10,35 „ .

Die Diacetylverbindung des Bicyclononandiols entsteht durch dreistündiges Erwärmen des Glykols mit der 3—4 fachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Sie bildet ein farbloses Öl vom Siedep.$_{17}$ 173—174°, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt; Schmp. 35°.

I. 0,1426 g gaben 0,3395 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
II. 0,4978 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 4,12 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	64,97	64,95	— %
H	8,39	8,13	— „
V.-Z.	46,71	—	46,44 .

Dibenzoylverbindung des Bicyclononandiols. 0,5 g Bicyclononandiol werden in 10 g Pyridin gelöst und 1,5 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung mittels eines Kapillarhebers zugetropft. Nach sechsstündigem Stehen gießt man in überschüssige verdünnte Schwefelsäure und krystallisiert das ausfallende, rasch erstarrende Öl aus Alkohol um. Glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 96—97°.

0,2049 g gaben 0,5691 g CO_2 und 0,1276 g H_2O.

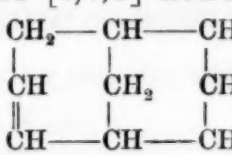
Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4$:		Gefunden:
C	75,79	75,77 %
H	6,64	6,97 „ .

[1]) v. Baeyer, Ber. **25**, 1840 (1892).
[2]) Wallach, Am. Chem. **239**, 27 (1887).
[3]) Liebermann, Ber. **18**, 1804 (1885).

Zum Zweck des Vergleichs mit dem unten beschriebenen Tricyclononandiol wurde das Bicyclononandiol unter quantitativer Verfolgung des Chromsäureverbrauchs zum Bicyclononandion zurückoxydiert.

0,8834 g Bicyclononandiol werden in wenig Eisessig gelöst und bei 30° (bei niedrigerer Temperatur findet nur eine schwache Einwirkung statt) allmählich mit einer $^1/_1$ normalen Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig versetzt. Bis zu einem Zusatz von etwa 22 ccm macht sich das Eintreten einer Reaktion durch Wärmeentwicklung bemerkbar. Hierauf wurde ein Überschuß von Chromsäure, insgesamt 32,42 ccm hinzugefügt und nach einstündigem Stehenlassen bei 25° die unverbrauchte Chromsäure mit n/2-Ferrosulfatlösung zurücktitriert. Verbraucht: 25,46 ccm n/1-Chromsäure, entsprechend 2,25 Atomen Sauerstoff. Die Oxydationslösung wurde im Vakuum fast zur Trockne verdampft mit reichlich Wasser aufgenommen und mit einer Auflösung von 2 g Phenylhydrazin in wenig Essigsäure versetzt, worauf sich das Diphenylhydrazon des Bicyclononandions sofort abscheidet. Dasselbe wird abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 1,773 g Diphenylhydrazon, entsprechend 0,8314 g Bicyclononandion, berechnet 0,8605 g. Die Rückverwandlung des Bicyclononandiols in das Diketon ist demnach unter Verbrauch von etwa 2 Atomen Sauerstoff annähernd quantitativ vor sich gegangen.

Wasserabspaltung aus dem Bicyclononandiol:
Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2,



Für die Gewinnung des Bicyclononenols aus dem Bicyclononandiol ist eine Trennung desselben von dem bei der Reduktion des Diketons gleichzeitig entstehenden Tricyclononandiol nicht erforderlich, da letzteres von der verdünnten Schwefelsäure nicht angegriffen wird und die Abtrennung des mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Bicyclononenols keine Schwierigkeiten bietet. 25 g des rohen Reduktionsproduktes werden in einem mit Tropftrichter versehenen Fraktionskolben in

100 ccm 23 prozent. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad auf 145° erhitzt. Nachdem ca. 40 ccm Wasser abdestilliert sind und die Schwefelsäure eine Konzentration von 38 % erreicht hat, beginnt die Wasserabspaltung, wobei gleichzeitig das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Bicyclononenol als farblose Krystallmasse übergeht. Um eine stärkere Säurekonzentration und dadurch bedingte Verharzung zu vermeiden, läßt man aus dem Tropftrichter in dem Maße Wasser zutropfen, als dasselbe abdestilliert, so daß die Schwefelsäure stets eine Konzentration von 38 % beibehält. Die Temperatur des Ölbades darf 145° nicht übersteigen. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Bicyclononenol wird abgesogen, getrocknet und zur Reinigung unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei es bei 224—226° übergeht. Es ist außerordentlich flüchtig und sublimiert leicht in Nadeln, die bei 133° schmelzen. Das Bicyclononenol ist ausgezeichnet durch einen intensiven campherartigen Geruch. Beim Reiben drückt es sich zu einer plastischen Masse zusammen. Auf Wasser gestreut zeigt es ähnliche, lebhafte Bewegungen wie der Campher. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt es die schon beim Bicyclononandiol beschriebenen Farbreaktionen.

Beim Aufbewahren zerfließt das Bicyclononenol allmählich zu einem dicken, gelblichen Öl. Diese Veränderung beruht, wie wir feststellten, auf einer freiwilligen Oxydation des Bicyclononenols durch den Luftsauerstoff.

0,2125 g gaben 0,6090 g CO_2 und 0,1931 g H_2O.

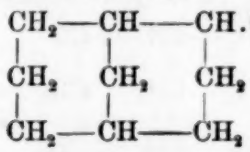
Berechnet für $C_9H_{14}O$:		Gefunden:
C	78,20	78,18 %
H	10,21	10,17 „ .

Die Acetylverbindung des Bicyclononenols entsteht durch Einwirkung der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte. Farbloses Öl, von intensivem, an Tannennadeln erinnerndem Geruch; $Siedep._{12}$ 111—112°.

I. 0,2554 g gaben 0,6846 g CO_2 und 0,2105 g H_2O.
II. 0,4566 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 2,60 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	73,3	73,13	— %
H	8,95	9,22	— „
V.-Z.	31,11	—	31,95 .

Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2,



Eine Auflösung von 19 g Bicyclononenol in 70 ccm Eisessig werden mit 2 g Platinmohr versetzt und in einer Schüttelente unter einem Überdruck einer Quecksilbersäule von 535 mm mit Wasserstoff geschüttelt. Es tritt geringe Erwärmung bis auf 40° ein und der Wasserstoff wird rasch absorbiert. Nach zweistündigem Schütteln war die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert und die Reduktion zum Stillstand gekommen. Der Platinmohr wird abgesogen, mit Eisessig gewaschen, und das Bicyclononanol aus dem Filtrat mit Wasser ausgefällt. Die sich abscheidende farblose Krystallmasse wird abgesogen, in Äther aufgenommen, zur Entfernung anhaftender Essigsäure mit Sodalösung ausgeschüttelt, über Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute 17 g = 88 % der Theorie. Das Bicyclononanol wird durch Sublimation gereinigt und zeigt dann den Schmp. 185°. Es ist leicht flüchtig und besitzt einen dem Isoborneol täuschend ähnlichen Geruch. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0,2079 g gaben 0,5903 g CO_2 und 0,2148 g H_2O.

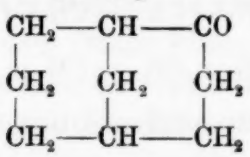
Berechnet für $C_9H_{16}O$:	Gefunden:
C 77,08	77,46 %
H 11,51	11,56 „ .

Die Acetylverbindung des Bicyclononanols bildet sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure schon in der Kälte. Sie bildet ein farbloses, nach Tannennadeln riechendes Öl vom Siedep.$_{20}$ 128°.

I. 0,1969 g gaben 0,5223 g CO_2 und 0,1778 g H_2O.
II. 0,3445 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 1,89 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	72,48	72,37	— %
H	9,96	10,1	— „
V.-Z.	30,18	—	30,78 .

Bicyclo-[1,3,3]-nonanon-2,



8,5 g Bicyclononanol werden allmählich mit einer aus 6,8 g Kaliumbichromat, 5,8 g konzentrierter Schwefelsäure und 34,8 ccm Wasser bereiteten Beckmannschen Chromsäuremischung (enthaltend $1^1/_{10}$ Atom verfügbaren Sauerstoff) versetzt. Die Oxydation vollzieht sich bei 85—90° innerhalb 30 Minuten, wobei sich die Masse allmählich vollkommen verflüssigt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Bicyclononanon mit Dampf übergetrieben, wobei es sich im Kühlrohr als weiße Krystallmasse absetzt. Erhalten 7 g = 83,5% der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Bicyclononanon in üblicher Weise in das unten beschriebene Semicarbazon übergeführt und dasselbe nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit 15 prozent. Oxalsäure zerlegt. Das so gewonnene Bicyclononanon bildet eine farblose, krystallinische Masse von intensivem Camphergeruch. Schmelzp. 150°. Es läßt sich nicht pulverisieren, sondern drückt sich wie der Campher zu einer plastischen, durchscheinenden Masse zusammen.

0,1945 g gaben 0,5554 g CO_2 und 0,1827 g H_2O.

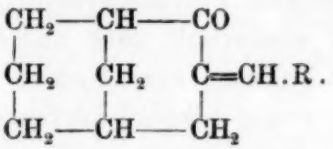
Berechnet für $C_9H_{14}O$:		Gefunden:
C	78,20	77,90 %
H	10,21	10,51 „ .

Das Semicarbazon bildet farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 180—181°.

0,1204 g gaben 22,5 ccm N bei 21° und 757 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
N	21,53	21,6 %.

Mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd kondensiert sich das Bicyclononanon in Gegenwart von Natriumalkoholat zu einer gut krystallisierenden Benzyliden- und Cinnamylidenverbindung, denen folgende Formeln zukommen:



Die Benzylidenverbindung bildet aus Alkohol fast farblose Nadeln vom Schmp. 127—128°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe lösen.

0,1756 g gaben 0,5459 g CO_2 und 0,1259 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O$:		Gefunden:
C	84,91	84,81 %
H	8,02	8,02 „ .

Die Cinnamylidenverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 116—117°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

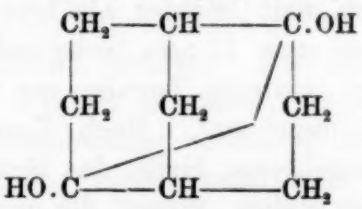
0,1666 g gaben 0,5216 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O$:		Gefunden:
C	85,66	85,40 %
H	7,99	8,09 „ .

II. Über das Tricyclo-[1,3²,3⁶,0]-nonandiol-2,6.

(Mitbearbeitet von **F. Kiel** und **G. Klösgen**.)

Darstellung des Tricyclo-[1,3²,3⁶,0]-nonandiols-2,6,



Wie bereits oben mitgeteilt, besteht das bei der Reduktion des Bicyclononandions mit Natriumamalgam erhaltene Produkt aus einem Gemisch von etwa 50 % Bicyclo- und 50 % Tricyclononandiol, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus

Methylalkohol oder Essigester trennen lassen. Viel leichter aber gewinnt man reines Tricyclononandiol aus der bei der Darstellung des Bicyclononenols im Kolben zurückbleibenden schwefelsauren Lösung. Zu diesem Zweck versetzt man dieselbe mit überschüssigem Bariumcarbonat, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser wiederholt nach und dampft die klare, fast farblose Lösung im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird aus Essigäther oder wenig Alkohol umkrystallisiert, und das Tricyclononandiol auf diese Weise in Form glänzender Nadeln vom Schmp. 141° erhalten. Das Tricyclononandiol ist löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, schwer löslich in Äther, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff. In heißem Wasser löst es sich leicht, in kaltem wenig und kann daher auch aus Wasser umkrystallisiert werden. Mit Wasserdämpfen ist es merklich flüchtig. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Mit etwa 70 prozentiger Schwefelsäure gekocht, spaltet es anscheinend Wasser ab unter Bildung einer dem Methylcyclohexenon ähnlich riechenden, leicht flüchtigen Verbindung.

0,1769 g gaben 0,4557 g CO_2 und 0,1448 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	70,13	70,25 %
H	9,09	9,15 „ .

Durch Chromsäure in Eisessig wird das Tricyclononandiol leicht unter Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff zum Bicyclononandion zurückoxydiert. 1,3241 g Tricyclononandiol werden in wenig Eisessig gelöst und bei 25° allmählich mit einer $^1/_1$-norm. Chromsäure–Eisessiglösung versetzt. Die Oxydation vollzieht sich weit leichter als beim Bicyclononandiol. Nach Verbrauch von etwa 17 ccm (entsprechend etwa 1 Atom Sauerstoff) tritt bei weiterer Zugabe von Chromsäure keine Wärmeentwicklung mehr auf. Nach Zusatz von insgesamt 26,98 ccm Chromsäurelösung bleibt das Gemisch bei Zimmertemperatur 1 Stunde stehen, worauf die unverbrauchte Chromsäure mit n/2-Ferrosulfatlösung zurücktitriert wird. Verbraucht: 18,75 ccm entsprechend 1,09 Atomen Sauerstoff. Die Abscheidung des entstandenen Bicyclononandions in Form seines Diphenylhydrazons erfolgte in der beim Bicyclononandiol

angegebenen Weise. Erhalten 2,913 g Diphenylhydrazon entsprechend 1,335 g Bicyclononandion, berechnet 1,307 g. Das Tricyclononandiol geht also bei der Oxydation mit Chromsäure unter Verbrauch von nur einem Atom Sauerstoff quantitativ in das Bicyclononandion über.

Da wir anfangs vermuteten, in dem Tricyclononandiol den durch unvollständige Reduktion entstandenen Ketonalkohol vor uns zu haben, versuchten wir auf verschiedene Weise, Kondensationsprodukte mit Phenylhydrazin, Semicarbazid sowie mit Aldehyden zu gewinnen. In keinem Falle trat jedoch eine Reaktion ein. Dagegen ließ sich leicht eine Diacetyl- und Dibenzoylverbindung sowie ein Diphenylurethan gewinnen.

Die Diacetylverbindung des Tricyclononandiols wird durch dreistündiges Erwärmen mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhalten. Beim Erkalten scheiden sich tafelförmige Krystalle ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 121°. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird nicht entfärbt.

I. 0,2216 g gaben 0,5336 g CO_2 und 0,1542 g H_2O.
II. 0,5614 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 4,72 ccm n/1-alkoholische Lauge.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	65,55	65,6	— %
H	7,56	7,78	— „
V.-Z.	47,15	—	47,22 .

Dibenzoylverbindung des Tricyclononandiols. 1 g Tricyclononandiol, in 10 g Pyridin gelöst, werden tropfenweise mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch, das sofort salzsaures Pyridin abschied, wurde nach dem Stehen über Nacht in überschüssige verdünnte Schwefelsäure gegossen und das ausfallende, rasch erstarrende Öl aus Äther umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 153—154°.

I. 0,2176 g gaben 0,6109 g CO_2 und 0,1208 g H_2O.
II. 0,3548 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 1,98 ccm n/1-alkoholische Lauge.

	Berechnet für $C_{23}H_{32}O_4$:	Gefunden: I.	II.	
C	76,24	75,5	—	%
H	6,07	6,07	—	„
V.-Z.	31,0	—	31,3	.

Diphenylurethan des Tricyclononandiols. 3,2 g Tricyclononandiol (1 Mol.) werden mit 5 g Phenylisocyanat (2 Mol.) im trocknen Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbad rasch zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei mit Benzol verrieben abgesogen und mit Benzol nachgewaschen. Ausbeute 6 g. Zur Trennung von nebenher entstandenem Diphenylharnstoff wird das Reaktionsprodukt in der Kälte mit Chloroform extrahiert, von ungelöstem Diphenylharnstoff abfiltriert und die Chloroformlösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Man gewinnt auf diese Weise das Diphenylurethan in Form feiner Nadeln vom Schmp. 201°.

I. 0,1558 g gaben 0,4004 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.
II. 0,1996 g „ 12,2 ccm N bei 14° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.	
C	70,4	70,09	—	%
H	6,1	6,6	—	„
N	7,1	—	7,08	„ .

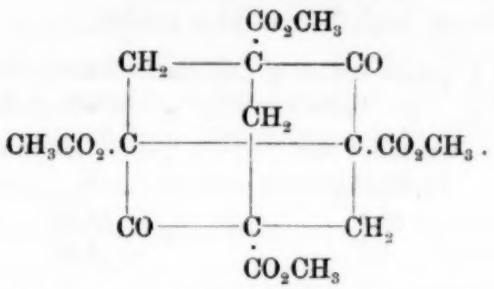
Im Hinblick auf die Bedeutung, die das Diphenylurethan für den Nachweis der zwei Hydroxylgruppen im Tricyclononandiol besitzt, haben wir, um jeden Irrtum auszuschließen, eine quantitative Spaltung des Diphenylurethans mit Kalilauge ausgeführt.

2 g Diphenylurethan werden mit 10 ccm 5 prozentiger alkoholischer Kalilauge 9 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Es hatten sich reichliche Mengen von Kaliumcarbonat abgeschieden. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf destilliert; der Rückstand nach dem Neutralisieren im Vakuum zur Trockne verdampft und mit Chloroform extrahiert, lieferte 0,75 g Tricyclononandiol (berechnet 0,78 g) vom Schmp. 141°. Im Dampfdestillat wurde das übergegangene Anilin unter Verwendung von Kongorot als Indikator mit n/1-Salzsäure titriert. Verbraucht: 11,64 ccm n/1-Säure, entsprechend 1,08 g Anilin, berechnet 0,95 g. Damit dürfte das Vorliegen eines Diphenylurethans bewiesen sein.

III. Über den Tricyclo-[1, 3^3, 3^7, 0]-nonandion-2, 6-tetracarbonsäuremethylester-1, 3, 5, 7.

(Mitbearbeitet von **E. Schoch**.)

Darstellung des Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylesters,



50 g Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester werden mit einer Auflösung von 3 g Natrium (1 Atom) in 100 ccm absolutem Methylalkohol übergossen. Der Ester geht zunächst in Lösung, nach kurzer Zeit aber scheidet sich das Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters als weißes Krystallpulver ab. Zu dieser Suspension läßt man langsam und unter Rühren eine Auflösung von 21 g Brom (2 Atome) in 50 ccm Methylalkohol zutropfen. Das Natriumsalz setzt sich, sobald es mit dem Brom in Berührung kommt, zum Monobrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester (s. unten) um, der ebenfalls zum größten Teil ungelöst bleibt. Zu der Suspension fügt man tropfenweise unter kräftigem Rühren eine Auflösung von 3 g Natrium (1 Atom) in 25 ccm Methylalkohol. Um einen Überschuß von Natriummethylat, der die Aufspaltung des gebildeten Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters bewirken würde, zu vermeiden, versetzt man die alkoholische Suspension mit einigen Tropfen Phenolphtalein und unterbricht die Zugabe des Natriummethylats, sobald die schwache Rosafärbung nur langsam wieder verschwindet. Der abgeschiedene Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester wird abgesogen, mit Alkohol, hierauf zur Entfernung des Bromnatriums mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten 44,5 g = 89 % der Theorie.

Der Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylester ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, Xylol und Amylalkohol. In Alkohol und Aceton ist er

kaum löslich. Aus Xylol und Eisessig krystallisiert er in farblosen, schön ausgebildeten Prismen, aus Amylalkohol in Blättchen vom Schmp. 247—248°. Mit Eisenchlorid zeigt er keine Farbreaktion. In Ammoniak und verdünnter Natronlauge ist er im Gegensatz zum Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester unlöslich, durch konzentrierte Alkalien wird er allmählich unter Aufspaltung und Verseifung gelöst.

I. 0,1941 g gaben 0,3789 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
II. 0,1879 g „ 0,3651 g CO_2 „ 0,0836 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{10}$:	Gefunden: I.	II.
C	53,4	53,25	53,01 %
H	4,7	4,92	4,98 „ .

Methoxylbestimmung:

I. Nach Zeisel. 0,2164 g gaben 0,5182 g AgJ.
II. Nach Kirpal und Bühn. 0,2231 g verbrauchten 23,1 ccm n/10-Silbernitrat.

	Berechnet für $C_{13}H_6O_6(OCH_3)_4$:	Gefunden: I.	II.
OCH_3	32,47	31,65	32,13 %.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, haben wir anfangs die oben beschriebene Darstellungsmethode des Tricyclononandion-tetracarbonsäureesters in ihre einzelnen Phasen zerlegt, indem wir das Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters sowie dessen Monobromsubstitutionsprodukt isolierten, das dann durch Behandlung mit Natriummethylat in den tricyklischen Ester übergeführt wurde.

Im Verlaufe unserer Bemühungen, eine brauchbare Methode zur Darstellung des tricyklischen Esters aufzufinden, erhielten wir ferner durch Einwirkung von vier Atomen Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters dessen Dibromsubstitutionsprodukt. Die Ergebnisse dieser Versuche seien an dieser Stelle kurz mitgeteilt.

Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters.

Übergießt man den fein pulverisierten Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester mit einer etwa 3 prozentigen Auflösung

von 1 Atom Natrium in absolutem Methylalkohol, so geht er zunächst vollkommen in Lösung. Nach einigen Minuten beginnt dann die Abscheidung des schwerlöslichen Mononatriumsalzes in Form eines weißen, krystallinischen Pulvers. Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß sich der Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester mit dem Natriummethylat zu einem leicht löslichen Additionsprodukt vereinigt, das dann unter Abspaltung von Methylalkohol in das schwer lösliche Mononatriumsalz übergeht. Durch Wasser wird das Mononatriumsalz zersetzt, indem es in 1 Mol. freien Ester und 1 Mol. des wasserlöslichen Dinatriumsalzes übergeht.

0,3152 g verbrauchten 7,6 ccm n/10-Salzsäure.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_{10}Na$:		Gefunden:
Na	5,67	5,54 %.

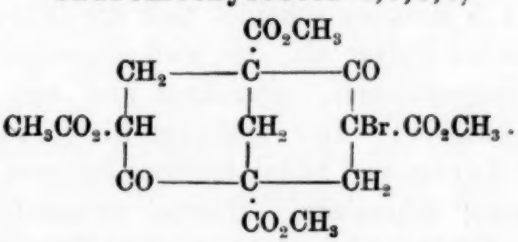
Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters.

Durch Einwirkung von 2 Atomen Natrium auf den Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester in methylalkoholischer Lösung gewinnt man dessen Dinatriumsalz als farbloses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver, das sich spielend in Wasser auflöst.

0,5518 g verbrauchten 2,55 ccm n/1-Salzsäure.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{10}Na_2$:		Gefunden:
Na	10,74	10,63 %.

3-Brombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7,



10 g Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters werden in 50 ccm Methylalkohol suspendiert und unter kräftigem Umschütteln mit einer Auflösung von 4 g Brom (2 Atome) in 15 ccm Methylalkohol tropfenweise versetzt. Das Salz geht allmählich in Lösung und nach kurzer Zeit be-

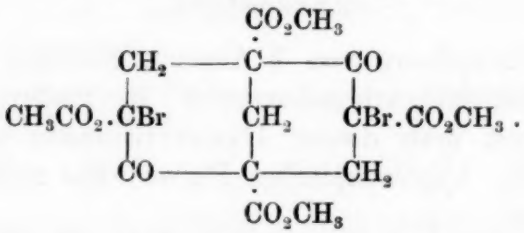
ginnt die Abscheidung des Brom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters, der abgesogen mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Gut ausgebildete Rhomboeder vom Schmp. 154°. Ausbeute 9 g. Die Monobromverbindung löst sich in Ammoniak und verdünnter Natronlauge und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

Die Brombestimmung wurde nach dem von K. H. Meyer[1]) zur Titration von α-Bromketonen angewandten Verfahren ausgeführt:

0,2681 g verbrauchten 11,28 ccm n/10-Thiosulfat.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_{10}Br$:	Gefunden:
Br 17,26	16,81 %.

3,7-Dibrombicyclo-[1, 3, 3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7,



10 g Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters werden in 30 ccm Methylalkohol suspendiert und unter Eiskühlung und kräftigem Umschütteln allmählich mit einer eiskalten Lösung von 9,3 g Brom (5 Atome) in 30 ccm Methylalkohol versetzt. Das Dinatriumsalz verschwindet vollständig und nach etwa 5 Minuten scheidet sich die Dibromverbindung als krystallinisches Pulver ab. Sie wird abgesogen mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol oder Xylol umkrystallisiert. Der Dibrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester bildet farblose Prismen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen. Hierbei entweicht elementares Brom und der Rückstand besteht aus dem Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester. Auch beim Kochen mit Natrium und Zinkstaub in Xylollösung geht die Dibromverbindung in den tricyklischen Ester über. Beim Kochen mit Zinkstaub und

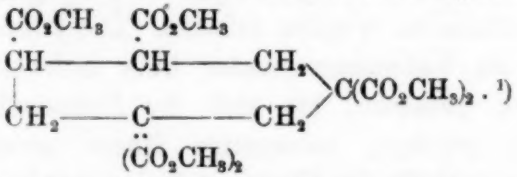
[1]) Ann. Chem. 380, 217 (1911).

Alkohol wird dagegen der Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester zurückgebildet. Die Dibromverbindung ist unlöslich in Ammoniak und Alkalien und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, wodurch sie sich von der ihr sonst sehr ähnlichen Monobromverbindung unterscheidet.

I. 0,1794 g gaben 0,2234 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.
II. 0,4791 g verbrauchten 34,6 ccm n/10-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{10}Br_2$:	Gefunden: I.	II.
C	37,65	37,25	— %
H	3,35	3,31	— „
Br	29,49	—	28,86 „.

Aufspaltung des Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters mit Natriummethylat: Cycloheptan-hexacarbonsäuremethylester,



[1])

10 g Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester werden mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol $^1/_2$ Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Der gebildete Cycloheptan-hexacarbonsäureester wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Erhalten etwa 11 g. Die Umwandlung verläuft also quantitativ.

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform und Aceton (im Gegensatz zum Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester), schwerer in Eisessig, Amylalkohol und Xylol, in der Kälte fast unlöslich in Methyl- und Athylalkohol. Aus Amylalkohol erhält man ihn in weißen Nadeln, aus Methyl- oder Äthylalkohol in schönen, großen Prismen, die bei 128° schmelzen. Der Ester ist unlöslich in Alkalien und gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,1928 g gaben 0,3622 g CO_2 und 0,1010 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{26}O_{12}$:	Gefunden:
C 51,11	51,25 %
H 5,87	5,86 „.

[1]) Über die beiden weiteren möglichen Formulierungen des Cycloheptan-hexacarbonsäureesters vgl. den theoretischen Teil.

Methoxylbestimmung nach Kirpal und Bühn.

0,2347 g verbrauchten 30,85 ccm n/10 Silbernitrat.

Berechnet für $C_{12}H_3O_6(OCH_3)_6$:		Gefunden:
OCH_3	41,71	40,79 %.

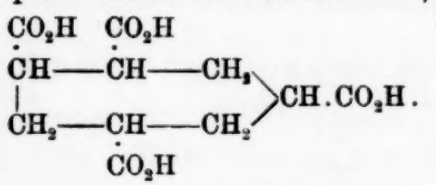
Cycloheptan-hexacarbonsäure.

10 g Cycloheptan-hexacarbonsäureester werden mit 20 g krystallisiertem Barythydrat und 100 ccm Wasser 3 Stunden im Paraffinbad unter kräftigem Rühren auf 105° erhitzt. Das sich abscheidende Bariumsalz wird abgesogen, mit Wasser gewaschen und mit der auf Grund einer Bariumbestimmung berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte wäßrige Lösung der Cycloheptan-hexacarbonsäure wird im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei Temperaturen oberhalb 40° vermieden werden müssen. Die konzentrierte Lösung wird dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure mehrere Tage stehen gelassen, bis sich die Hexacarbonsäure in eine vollkommen trockne, schaumige Masse verwandelt hat. In dieser Form enthält die Säure nach der Analyse 2 Mol. Wasser. Beim Auflösen in Eisessig oder Eisameisensäure scheidet sich die wasserfreie Säure langsam als feinkrystallinisches Pulver vom Schmp. 177° unter Zersetzung ab. Ausbeute 5,2 g. Die Cycloheptan-hexacarbonsäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, schwerer in Eisessig und Ameisensäure.

I. 0,1849 g gaben 0,2933 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.
II. 0,1929 g verbrauchten 6,2 ccm n/2 Lauge.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_{12}$:	Gefunden: I.	II.
C	43,1	43,27	— %
H	3,9	3,93	— „
Äquiv.	60,36	—	62,23.

Cycloheptan-tetracarbonsäure-1,3,5,6,



5 g Cycloheptan-hexacarbonsäure werden mit 25 ccm Wasser und einer Spur Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt, bis die

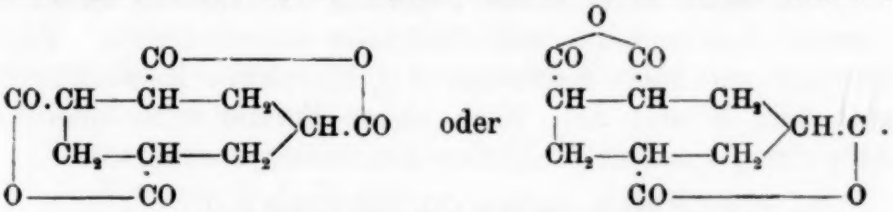
Kohlendioxydentwicklung vollkommen beendet ist. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich die Tetracarbonsäure fest abscheidet. Aus Eisessig oder Eisameisensäure umkrystallisiert, zeigt sie den Schmp. 233°. Ausbeute 2,5 g.

Die Cycloheptan-tetracarbonsäure ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Aceton, Eisessig und Ameisensäure. Sie scheint in verschiedenen stereoisomeren Formen aufzutreten, auf deren Reindarstellung jedoch verzichtet wurde, da theoretisch fünf verschiedene Isomere möglich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht die Cycloheptan-tetracarbonsäure in ein Dianhydrid über.

I. 0,1835 g gaben 0,3220 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.
II. 0,2206 g verbrauchten 6,45 ccm n/2 Natronlauge.
III. 0,2940 g verloren bei 240° 0,0378 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_8$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	48,2	47,87	—	— %
H	5,1	5,35	—	— „
Äquiv.	68,5	—	68,40	— „
$2H_2O$	13,1	—	—	12,86 „ .

Dianhydrid der Cycloheptan-tetracarbonsäure-1,3,5,6,

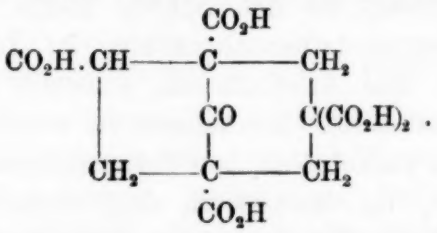


Leichter wie durch direktes Erhitzen bildet sich das Dianhydrid der Cycloheptan-tetracarbonsäure durch Kochen mit Acetylchlorid. 2 g Cycloheptan-tetracarbonsäure werden mit 10 g Acetylchlorid auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Salzsäureabspaltung gekocht. Die nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids zurückbleibende Krystallmasse wird aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Schmp. 197—198°. Das Anhydrid ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Eisessig, Ameisensäure und Essigsäureanhydrid. In Wasser und Sodalösung löst es sich nicht.

0,1524 g gaben 0,3084 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_6$:		Gefunden:
C	55,45	55,22 %
H	4,23	4,24 „

Verseifung des Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters mit Barytwasser: Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure(?),



5 g Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester werden unter kräftigem Rühren mit 10 g Barythydrat und 50 ccm Wasser 7 Stunden lang im Paraffinbad auf 105° erhitzt. Es scheidet sich ein Bariumsalz ab, das mit der dem Bariumgehalt äquivalenten Menge Schwefelsäure in gelinder Wärme zerlegt wird. Aus der filtrierten Lösung erhält man beim Eindampfen die Säure als zähflüssigen Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Krystallisation aus Eisameisensäure erhält man schön ausgebildete, durchsichtige Prismen, die bei 184—185° unter Zersetzung schmelzen. Erhalten 3 g.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Aceton, Ameisensäure und Essigester schwer löslich. Beim Erhitzen auf 240° spaltet sie $2^1/_2$ Moleküle Kohlendioxyd, aber kein Wasser ab. Nach obiger Formel sollte man die Abspaltung von drei Molekülen Kohlendioxyd erwarten.

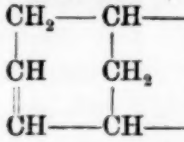
I. 0,1682 g gaben 0,2798 g CO_2 und 0,0499 H_2O.
II. 0,1312 g verbrauchten 3,8 ccm n/2 Lauge.
III. 0,2034 g verloren bei 240° 0,0641 g CO_2.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_{11}$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	45,35	45,38	—	—	%
H	3,5	3,32	—	—	„
Äquiv.	68,8	—	69,05	—	„
$3CO_2$	38,36	—	—	31,51	„.

Nachtrag bei der Korrektur. Während der Drucklegung der vorstehenden Abhandlung habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Klösgen noch einige weitere Abkömmlinge des Bicyclononans: das Bicyclononen-6-on-2, das 2,6-Diamino-bicyclononan und das 2-Amino-bicyclononen-6

dargestellt. Ihre Beschreibung möge an dieser Stelle erfolgen, da sich später schwerlich eine Gelegenheit zur Veröffentlichung dieser Ergebnisse finden wird.

Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2,



10 g Bicyclonenenol (S. 187) werden in wenig Eisessig gelöst und allmählich mit einer Auflösung von 5,3 g Chromsäureanhydrid (entsprechend $1^1/_{10}$ Atom Sauerstoff) in 10 ccm 50 prozent. Essigsäure versetzt. Die Temperatur wird durch Kühlung auf 20—25° gehalten. Nach beendeter Oxydation wird mit Dampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, halbfeste Rückstand wird mit einer Auflösung von 10 g Semicarbazidchlorhydrat, 7,5 g wasserfreiem Natriumacetat in 30 ccm Wasser versetzt, und Alkohol bis zur Mischung hinzugefügt. Das sich nach einigen Tagen abscheidende Semicarbazon wird abgesogen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 190,5—191°.

0,1496 g gaben 28,0 ccm N bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}ON_3$:		Gefunden:
N	21,7	21,88 %.

Aus dem Semicarbazon wird das Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2 durch Erwärmen mit 10 prozent. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Es bildet eine weiße, plastische Masse von campherartigem Geruch. Schmp. 82°, Siedep. 213—217°. Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird langsam, Brom in Tetrachlorkohlenstoff momentan entfärbt. Das Bicyclononenon zeigt in noch weit höherem Grade als das Bicyclononenol die Eigenschaft, sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zu oxydieren.

0,2147 g gaben 0,6220 g CO_2 und 0,1730 g H_2O.

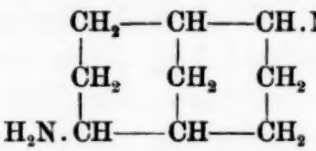
Berechnet für $C_9H_{12}O$:		Gefunden:
C	79,4	79,04 %
H	8,89	9,01 „ .

Die in üblicher Weise gewonnene Cinnamylidenverbindung des Bicyclononenons bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche Nadeln vom Schmp. 117°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

0,1570 g gaben 0,4957 g CO_2 und 0,1010 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O$:		Gefunden:
C	86,35	86,13 %
H	7,24	7,19 „ .

trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan,



Das 2,6-Diaminobicyclononan wurde aus dem Dioxim des Bicyclononandions durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen. Die Reduktion des Dioxims verläuft insofern anders als diejenige des Bicyclononandions selbst, als nur ein einziges Reduktionsprodukt und zwar das dem trans-Bicyclononandiol-2,6 in stereochemischer Hinsicht entsprechende trans-2,6-Diamino-bicyclononan entsteht. Die gleiche Lagerung der Hydroxyl- und Amino-gruppen in beiden Verbindungen folgern wir aus dem gleichartigen Verhalten derselben bei der Wasser- und Ammoniak-abspaltung. Dieselbe führt in beiden Fällen nicht bis zum Bicyclononadien, sondern bleibt nach der Abspaltung von 1 Mol. Wasser bzw. Ammoniak stehen unter Bildung des Bicyclononen-6-ols-2 bzw. des 2-Amino-bicyclononens-6. Ein Erklärungsversuch für dieses auffallende Verhalten wurde bereits im theoretischen Teil gegeben.

10 g Bicyclononandion-dioxim werden in 250 ccm absoluten Alkohols gelöst, und in die siedende Lösung allmählich 25 g Natrium eingetragen, wobei die Temperatur des Ölbades bis auf 150° gesteigert wird, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist. Hierauf wird der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert und der feste Rückstand mit überhitztem Dampf von 160—170° destilliert und das übergehende Diamino-bicyclononan in überschüssiger vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung bleibt das Dichlorhydrat des 2,6-Diamino-bicyclononans als

bräunlich gefärbte Krystallmasse (15,2 g) zurück und wird durch Verreiben und Waschen mit Alkohol gereinigt; erhalten 11,8 g = 90,7 % der Theorie. Es bildet ein farbloses, nicht hygroskopisches Krystallpulver.

Zur Gewinnung des freien Diamino-bicyclononans werden 5 g des salzsauren Salzes mit 7,5 g fein gepulvertem, frisch geschmolzenem Ätzkali gemischt und in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage der Vakuumdestillation unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 210° geht das Diamino-bicyclononan unter 28 mm Druck zwischen 140 und 147° als farbloses, dickflüssiges Öl über. Durch nochmalige Destillation über Bariumoxyd wird es völlig rein und wasserfrei gewonnen. Die Ausbeute ist quantitativ. Das 2,6-Diamino-bicyclononan bildet eine durchsichtige, krystallinische Masse vom Siedep.$_{14}$ 125—130°. Es besitzt einen stark basischen Geruch und zerfließt an der Luft rasch unter Aufnahme von Wasser.

I. 0,2698 g gaben 43,6 ccm N bei 16° und 758 mm.
II. 0,2497 g verbrauchten 31,9 ccm n/10-Salzsäure.

	Berechnet für $C_9H_{18}N_2$:	Gefunden: I.	II.	
N	18,6	19,04	—	%
Äquiv.	77,1	—	78,08	.

Die Diacetylverbindung entsteht leicht beim Vermischen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (3 Mol.). Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther oder Essigsäureanhydrid büschelförmig angeordnete, glänzende Nadeln vom Schmp. 214°.

I. 0,1384 g gaben 0,3301 CO_2 und 0,1262 g H_2O.
II. 0,2313 g „ 23,5 ccm N bei 24° und 765 mm.

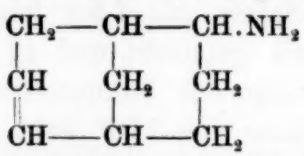
	Berechnet für $C_{13}H_{22}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.	
C	65,5	65,07	—	%
H	9,3	10,2	—	„
N	11,76	—	11,8	„ .

Die Dibenzoylverbindung wird aus dem salzsauren Salz durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen. Nach dem Krystallisieren aus Eisessig bildet sie undeutliche Krystalle vom Schmp. 351° (korr.).

0,1172 g gaben 0,3303 g CO_2 und 0,0831 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_2N_2$:		Gefunden:
C	76,2	76,8 %
H	7,2	7,9 „ .

2-Amino-bicyclo-[1,3,3]-nonen-6,



24 g des salzsauren Diamino-bicyclononans werden in Portionen von 6 g in kleinen Rundkölbchen unter ständigem Schütteln über freier Flamme erhitzt, bis die gesamte Substanz an die Kolbenwandungen sublimiert ist. Die braungefärbte Masse wird in wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge mit Dampf destilliert. Das mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige 2-Amino-bicyclononen-6 wird in überschüssiger Salzsäure aufgefangen. Das beim Eindampfen der salzsauren Lösung zurückbleibende salzsaure Salz wird nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung mit überschüssigem pulverisiertem Ätzkali im Vakuum destilliert, wobei ein farbloses, mit Wassertropfen vermischtes Öl übergeht. Dasselbe wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung scharf über Ätzkali getrocknet, und das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Öl zweimal im Vakuum über Bariumoxyd destilliert.

Man gewinnt so das 2-Amino-bicyclononen-6 als farblose, durchscheinende, krystallinische Masse vom Schmp. 37,5° und dem Siedep.$_{17}$ 104°. Beim Aufbewahren zerfließt es rasch infolge von Autoxydation zu einem gelben Öl. Das Aminobicyclononen besitzt einen stark basischen, gleichzeitig an Coniin und Nicotin erinnernden Geruch. In Wasser ist es wenig löslich. In schwefelsaurer Lösung wird es von Kaliumpermanganat augenblicklich oxydiert.

I. 0,1715 g gaben 15,4 ccm N bei 20° und 755 mm.
II. 0,4573 g verbrauchten 33,64 ccm n/10-Salzsäure.

	Berechnet für $C_9H_{15}N$:	Gefunden: I.	II.
N	10,2	10,39	— %
Äquiv.	137,1	—	135,9 „ .

Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Von

B. Rassow und **K. Hoffmann.**

[Aus der technologischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1922.)

Die technische Darstellung von Schwefelkohlenstoff beruht auf der Einwirkung von Schwefeldämpfen auf glühende Kohle. In der Belieferung mit freiem Schwefel ist die deutsche Industrie aber im weitgehenden Maße auf die Einfuhr aus dem Auslande angewiesen. Es wäre daher von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung, wenn es möglich wäre, aus gebundenem Schwefel, an dem in Deutschland kein Mangel ist, Schwefelkohlenstoff darzustellen, zumal er als Rohstoff der Viscoseseidenindustrie in wachsenden Mengen gebraucht wird. Auch anderen Gebieten der angewandten Chemie, wie der Kautschukindustrie, die beträchtliche Mengen Schwefelkohlenstoff zum Kaltvulkanisieren verarbeitet, und der Schädlingsbekämpfung, wäre mit Verbilligung und größerer Belieferung an Schwefelkohlenstoff gedient. Die deutschen Bodenschätze weisen nun neben nicht eben reichlichen Vorkommen an Sulfiden große Mengen von gebundenem Schwefel in Form von Sulfaten besonders in denen des Magnesiums und Calciums auf.[1]) Die Not der Kriegsjahre hat uns gelehrt, wie wir diese Schwefelquellen nutzbar machen können. Durch Reduktion von Magnesiumsulfat mit Kohle[2]) oder mit Schwefelwasserstoff[3]), ferner

[1]) Riesenfeld, dies. Journ. **100**, 116 (1920).

[2]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. Nr. 300763 und Hann. Kaliwerke D.R.P. Nr. 312775.

[3]) Chem. Fabrik Rhenania D.R.P. Nr. 300716.

durch Glühen von Calciumsulfat für sich[1]) oder mit Kohle[2]) hat man Schwefeldioxyd erzeugt, das meist auf Schwefelsäure oder auch auf freien Schwefel weiter verarbeitet wurde. Es lag daher nahe, die Frage zu prüfen, ob man Schwefeldioxyd unmittelbar, ohne es erst in freien Schwefel überzuführen, zur Schwefelkohlenstoffdarstellung verwenden könnte. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle untersucht.

Wenn Schwefeldioxyd mit glühender Kohle in Berührung kommt, so ist zu erwarten, daß der stark reduzierend wirkende Kohlenstoff den Sauerstoff an sich reißt und Schwefel frei wird. Ist Kohlenstoff im Überschuß zugegen, wäre es wohl möglich, daß Schwefelkohlenstoff entsteht. So hat denn auch Berthelot[3]) Schwefelkohlenstoff erhalten, als er durch eine Schicht glühender Holzkohle einen mäßig geschwinden Schwefeldioxydstrom leitete. Doch fand er, daß nur ein Teil des frei gewordenen Schwefels wirklich in Schwefelkohlenstoff überging; ein Teil blieb ungebunden oder trat als Kohlenoxysulfid auf. Berthelot glaubte, den Vorgang bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle durch die Gleichung:

$$4\,SO_2 + 9\,C = 6\,CO + 2\,COS + CS_2$$

ausdrücken zu können. Da er sich nur auf eine Analyse des Gasgemisches beschränkte, gibt er nicht an, welche Mengen freien Schwefels er bekam. Der Berthelotschen Formel entsprechend sind also nur 50% vom Schwefelgehalt des Schwefeldioxyds in Schwefelkohlenstoff umgewandelt. Bei Berücksichtigung des ungebundenen Schwefels wäre demnach der Reaktionsverlauf im Sinne der Schwefelkohlenstoffdarstellung noch ungünstiger.

Nach Berthelots Ansicht verläuft die Reaktion so, daß sich zunächst freier Schwefel und Kohlenmonoxyd bildet:

$$SO_2 + 2\,C = S + 2\,CO,$$

und daß dann Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff gemäß den Gleichungen:

$$CO + S = COS \quad \text{und} \quad C + 2\,S = CS_2$$

[1]) Chem.-Ztg. 39, 282.

[2]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. Nr. 306313.

[3]) Compt. rend. 96, 298 (1886); vgl. auch Régi u. Desjardins, D.R.P. Nr. 36711; Chem. Ind. 1886, 347.

entstehen. Mit dieser Deutung des primären Vorganges — der Reduktion — steht jedoch nicht im Einklang, was Eilvart[1]) beobachtete, als er Schwefeldioxyd durch ein rotglühendes Verbrennungsrohr bei Gegenwart von nur geringen Mengen Holzkohle leitete. Nur Schwefeldampf und Kohlendioxyd fand er neben unverbrauchtem Schwefeldioxyd. Geringe Mengen von Kohlenmonoxyd glaubte er auf eingedrungene Luft zurückführen zu können, da er ein entsprechendes Volumen Stickstoff gefunden hatte. Das Auftreten von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff hat er nicht beobachtet. Es ist also anzunehmen, daß wegen der geringen Menge der angewendeten Kohle die Einwirkung bei der Reduktion im Sinne der Gleichung:

$$SO_2 + C = CO_2 + S$$

stehen geblieben ist.

Bei der analogen Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle[2]) und der direkten Oxydation von Kohlenstoff durch freien Sauerstoff[3]) sind Anzeichen gefunden, daß auch hier zunächst die höchste Oxydationsstufe erreicht wird:

$$2\,H_2O + C = CO_2 + 2\,H_2$$

und

$$C + O_2 = CO_2\,.$$

Erst der überschüssige Kohlenstoff reduziert bei höherer Temperatur in steigendem Maße Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd, so daß sich das Gleichgewicht:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$$

einstellt. Somit ist es nicht verwunderlich, wenn Lipsius[4]) bei den hohen Temperaturen des elektrischen Flammbogens aus Kohle und Schwefeldioxyd nur Kohlenmonoxyd und Schwefel erhalten hat.

Wenn also der primäre Vorgang zu Schwefel und Kohlendioxyd führt, so wäre zu untersuchen, wie sich weiterhin das System: Schwefeldampf, Kohlendioxyd und fester Kohlenstoff verhält.

---

[1]) Chem. News 1885, II, 52, 183.
[2]) Farup, Z. f. anorg. Chem. 50, 276 (1906).
[3]) Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen 1905, S. 157.
[4]) Lipsius, Ber. 23, 1637 (1890).

Wie schon Berthelot[1]) zeigte, ist die Umsetzung von Kohlenstoff mit Schwefel zu Schwefelkohlenstoff niemals vollständig. Er ließ nämlich in zwei konzentrischen Röhren, deren äußere mit Holzkohle beschickt war, Schwefeldampf auf die Kohle einwirken, und gleichzeitig durch die innere leere Röhre Schwefelkohlenstoffdampf strömen, und fand dabei, daß bei der gleichen Temperatur, bei der sich Schwefelkohlenstoff bildet, auch wieder Zerfall eintritt. Es stellt sich also bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff aus Schwefel und Kohlenstoff immer ein Gleichgewicht ein:

$$C + 2S \rightleftharpoons CS_2.$$

Auch Stein[2]) machte dieselbe Beobachtung. Damit steht im Einklang, daß bei der technischen Darstellung von Schwefelkohlenstoff[3]) selbst bei der günstigsten Temperatur von 800 bis 900° nur eine Ausbeute von höchstens 90% zu erzielen ist, während ungefähr 10% des angewandten Schwefels ungebunden bleiben.

Aus der Verbrennungswärme haben Favre und Silbermann[4]), Berthelot[5]) und besonders Thomsen[6]) geschlossen, daß Schwefelkohlenstoff eine endotherme Verbindung sei. Nach Thomsens Untersuchungen beträgt die negative Wärmetönung, auf amorphen Kohlenstoff und auf rhombischen Schwefel bezogen, 26010 cal. Doch weist er schon selbst darauf hin[7]), daß die negative Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs auf die Überführung des festen Schwefels in den gasförmigen Zustand zurückzuführen ist. So hat denn auch Koref[8]) ein völlig von Thomsens Befund abweichendes Ergebnis erhalten, als er auf anderem Wege die Wärmetönung der Schwefelkohlenstoffbildung bestimmte. Er untersuchte experimentell den Dissoziationsgrad des Gleichgewichtes:

$$C_{am} + S_2 \rightleftharpoons CS_2$$

---

[1]) Compt. rend. **67**, 1251 (1869).
[2]) Dies. Journ. **106**, 316 (1869).
[3]) Vgl. Enzykl. der techn. Chem. **10**, 185 (1922).
[4]) Ann. chim. phys. **34**, 450.
[5]) Ann. chim. phys. [6] **22**, 183.
[6]) Ber. **16**, 2616 (1883); Th. U. II, 411.
[7]) Th. U. II, 378.
[8]) Z. f. anorg. Chem. **66**, 73 ff. (1910).

bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° und errechnete aus den so erhaltenen Konstanten mit Hilfe der Gleichung der Reaktionsisochore einen positiven Wert von 12500 cal für die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs. Es sind aber ganz verschiedene Grundlagen, auf die Thomsens und Korefs Berechnung sich beziehen. Thomsen hat aus den Verbrennungsprodukten — Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd — den thermischen Gehalt des Schwefelkohlenstoffs berechnet. Die thermischen Daten der schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte sind jedoch von der Oxydation des festen Schwefels abgeleitet. Thomsen hat also eine Reaktion:

$$C_{am} + 2\,S_{fest} = CS_{2gasf.} - 26010\text{ cal}$$

berechnet, während Koref aus dem Dissoziationsgrad des Gleichgewichtes:

$$C_{am} + S_2{}^{1})_{gasf.} \rightleftharpoons CS_2$$

seinen Zahlenwert gewonnen hat. So ist es denn offenbar kein Widerspruch mit Korefs Befund einer positiven Wärmetönung, wenn Schwefelkohlenstoffdampf bei gewöhnlicher Temperatur durch Initialzündung unter Zerfall in Kohlenstoff und festen Schwefel explodiert[2]), also die Eigenschaft einer endothermen Verbindung (analog C_2H_2) aufweist. Hierbei findet die Umkehrung des von Thomsen berechneten Vorganges:

$$CS_2 = C_{am} + 2\,S_{fest} + 26010\text{ cal}$$

statt, da die Existenz des zweiatomigen Schwefelmoleküls nur auf Temperaturen über 800° beschränkt ist.

In unserem System ist der durch die Reduktion frei werdende Schwefel auch in Gasform, also der Hauptmenge nach als Molekül S_2 anzunehmen; demnach wäre bei der Einwirkung des frei gewordenen Schwefels auf den überschüssigen Kohlenstoff auf positive Wärmetönung zu rechnen.

Außer mit Kohlenstoff kommt jedoch der freie Schwefel auch mit Kohlendioxyd, das den Sauerstoffgehalt des reduzierten Schwefeldioxyds trägt, in Berührung. Nach Berthelots

---

[1]) Bei den in Betracht kommenden Temperaturen über 800° liegt nach Deville und Troost [Ann. chim. phys. 58, 257 (1860)] das zweiatomige Molekül S_2 vor.

[2]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. 55, 220 (1889).

Angaben[1]) findet auch hier bei Glühhitze Reaktion statt nach der Gleichung:

$$S_2 + 2\,CO_2 = COS + CO + SO_2.$$

Ferner zeigten Meyer und Schuster[2]), daß Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff beim Durchleiten durch glühende Röhren aufeinander einwirken:

$$CS_2 + CO_2 = 2\,CO + S_2.$$

Bei der für die Schwefelkohlenstoffbildung günstigsten Temperatur von über 800° können jedoch diese Reaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Denn Kohlendioxyd ist bei dieser Temperatur durch die überschüssige Kohle schon weitgehend zu Kohlenmonoxyd reduziert. Nach Boudouard[3]) ist in dem System: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$ bei 800° das Gleichgewicht bis auf 94 % zugunsten des Kohlenmonoxyds verschoben. Allerdings stellt sich das Gleichgewicht langsam ein; doch zeigte sich bei Anwendung von Holzkohle, die auch für eine Darstellung von Schwefelkohlenstoff am geeignetsten wäre, die größte Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Da nach Korefs Dissoziationsbestimmungen[4]) auch die Einstellung des Schwefelkohlenstoffgleichgewichtes langsam erfolgt, würde sich zur Verwirklichung der gedachten Schwefelkohlenstoffdarstellung aus Schwefeldioxyd die Anwendung eines langsamen Gasstromes empfehlen. Ferner ist die Geschwindigkeit der Kohlendioxydreduktion bei 925° so groß, daß Boudouard bei dieser Temperatur die Bestimmung des Gleichgewichtes mit strömendem Kohlendioxyd vornehmen konnte, während er bei tieferen Temperaturen im stationären System arbeitete. Es ist also bei einer Temperatur zwischen 800° und 900° doch auf beträchtliche Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu rechnen, so daß auch im strömenden System bei Temperaturen über 800° die Reduktion sich dem von Boudouard aus dem stationären System abgeleiteten Betrage annähern wird.

Die Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd ist ein endothermer Prozeß; er verbraucht 38750 cal.

---

[1]) Compt. rend. **96**, 298 (1886).
[2]) Ber. **44**, 1831 (1911).
[3]) Ann. chim. phys. [7] **24**, 5 (1901).
[4]) Z. f. anorg. Chem. **66**, 73 (1910).

Schwefeldampf und Kohlenmonoxyd treten aber leicht zu Kohlenoxysulfid zusammen.[1]) Die Reaktion ist jedoch — ebenso wie die Bildung von Schwefelkohlenstoff — nicht vollständig; auch Kohlenoxysulfid dissoziiert. Es handelt sich also auch hier um ein Gleichgewicht:

$$S_2 + 2\,CO \rightleftharpoons 2\,COS.$$

Aus Bestimmungen der Verbrennungswärme hat Thomsen[2]) die Wärmetönung der Kohlenoxysulfidbildung aus Kohlenmonoxyd und festem Schwefel als positiv mit 8030 cal berechnet, gibt jedoch ferner an, daß „bei Temperaturen, wo der Schwefel als Dampf zugegen ist, die Wärmetönung einen Wert von 12040 cal erreicht". Woher Thomsen diesen Wert ableitet, ist nicht ersichtlich. Bestimmungen des Dissoziationsgrades von Kohlenoxysulfid sind nicht bekannt. Es ist aber anzunehmen, daß sich aus ihnen eine höhere Bildungswärme errechnen ließe, da Korefs Bestimmungen des Dissoziationsgrades vom Schwefelkohlenstoff einen bei weitem höheren Wert ergeben haben, als sich aus den Verbrennungswärmen errechnet. Sicherlich ist die Wärmetönung der Kohlenoxysulfidbildung (aus Kohlenoxyd und Schwefeldampf) größer als die der Schwefelkohlenstoffbildung, also größer als der von Thomson gefundene Wert von 8030 cal (bzw. 12040 cal), da nach Koref bereits Schwefelkohlenstoff eine Wärmetönung von 12500 cal (auf Schwefeldampf bezogen) hat.

Der bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle frei werdende Schwefel wird also hauptsächlich in zweifacher Weise weiter in Reaktion treten.

$$\text{I.}\quad S_2 + C \rightleftharpoons CS_2 \quad \text{und}$$
$$\text{II.}\quad S_2 + 2\,CO \rightleftharpoons 2\,COS.$$

Beide Reaktionen sind unvollständig; es bleibt also immer ein gewisser Teil des Schwefels ungebunden; sie führen nur zu einem Gleichgewicht. Beide Produkte: Schwefelkohlenstoff sowie Kohlenoxysulfid dissoziieren mit steigender Temperatur mehr und mehr bis zum völligen Zerfall. Da sie aber in unserem System gleichzeitig zugegen sind, wird das Fort-

[1]) v. Thann, Ann. Chem. Suppl. 5.
[2]) Ber. 16$_2$ 1618 (1883).

schreiten der Dissoziation langsamer erfolgen, als die jedes Stoffes für sich, weil sowohl durch Spaltung von Schwefelkohlenstoff, als auch von Kohlenoxysulfid das gleiche Dissoziationsprodukt: Schwefeldampf S_2 gebildet wird.

Die Bildung von Kohlenoxysulfid in unserem System ist jedoch offenbar begünstigt. Während Schwefelkohlenstoff aus Schwefeldampf und festem Kohlenstoff entsteht, der zwar im Überschuß zugegen ist, muß doch die Bildung von Kohlenoxysulfid im Vorteil sein, weil sie als Reaktion zweier gasförmiger Stoffe stattfindet. Außerdem ist — weitgehende Reduktion von Kohlendioxyd vorausgesetzt — auch Kohlenmonoxyd in großen relativen Mengen vorhanden; entstehen doch dann aus 1 Mol Schwefeldioxyd 2 Mol Kohlenmonoxyd. Es kommen also auf 1 Mol Schwefeldampf (S_2) 4 Mol Kohlenmonoxyd. Mithin würde schon die Hälfte des Kohlenmonoxyds genügen, um den gesamten frei gewordenen Schwefel für die Bildung von Kohlenoxysulfid zu verbrauchen, wenn diese Reaktion allein stattfände. Auch bei nicht vollständiger Reduktion von Kohlendioxyd ist also eine im Verhältnis zum Schwefeldampf überwiegende Menge Kohlenmonoxyd zugegen. Das Auftreten von Schwefelkohlenstoff ist aber trotzdem möglich, da ja die Bildung von Kohlenoxysulfid nie vollständig ist, also immer Schwefel ungebunden bleibt, der dann für Schwefelkohlenstoff verfügbar ist. Schreitet zudem die Dissoziation von Kohlenoxysulfid mit steigender Temperatur weiter fort, so kann sich mehr Schwefelkohlenstoff bilden — unter der Voraussetzung, daß die Dissoziation von Schwefelkohlenstoff langsamer zunimmt, als die von Kohlenoxysulfid, da dessen Bildungswärme größer ist als die von Schwefelkohlenstoff, für die Thomsen sogar negative Werte angibt — bis auch dessen Dissoziation merklich einsetzt. Schließlich ist zu bedenken, daß beim Eintritt des Schwefeldioxydstromes in die glühende Kohleschicht zunächst kein Kohlenmonoxyd zugegen ist, also der Schwefel schon mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff zusammentreten kann, während erst die Reduktion zu Kohlenmonoxyd einsetzt. Doch stört hierbei die Gegenwart von Kohlendioxyd, das weder gegen Schwefeldampf, noch gegen Schwefelkohlenstoff indifferent ist, aber offenbar nicht so lebhaft wie das ungesättigte Kohlenmonoxyd auf Schwefeldampf einwirkt.

Es kommen also bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle folgende Reaktionen zur Geltung:

I. $2\,SO_2 + 2\,C = 2\,CO_2 + S_2$

II. $S_2 + C \rightleftharpoons CS_2$

III. $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$

IV. $S_2 + 2\,CO_2 \rightleftharpoons COS + CO + SO_2$

V. $S_2 + 2\,CO \rightleftharpoons 2\,COS$

VI. $CS_2 + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO + S_2 \rightleftharpoons 2\,COS$

VII. $2\,SO_2 + 4\,C \rightleftharpoons 4\,CO + S_2$.

Eine Beurteilung des Vorherrschens der einen oder der anderen Reaktion, die voneinander teils abhängig, teils unabhängig sind, ist möglich.

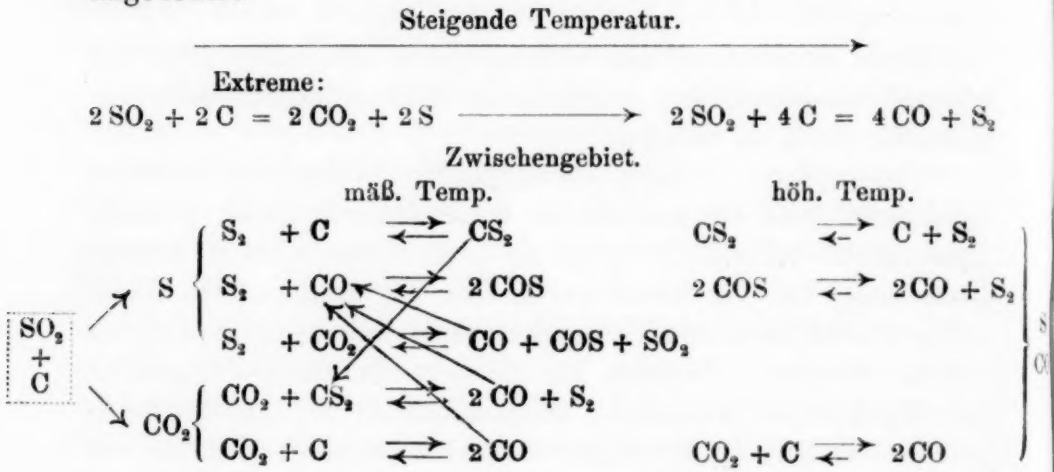
Der primäre Vorgang (Gleichung I): die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Schwefeldioxyd wird oberhalb einer gewissen Temperatur vollständig sein, da (der Voraussetzung gemäß) Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist; auch würde daran entsprechend Gleichung IV nachgeliefertes Schwefeldioxyd nichts ändern können. Dagegen ist die Schwefelkohlenstoffbildung, die Gleichung II wiedergibt, unvollkommen: bei mäßiger Temperatur verläuft sie zu träge; außerdem sorgt der Einfluß der Gleichung VI dafür, daß bereits entstandener Schwefelkohlenstoff durch Kohlendioxyd in freien Schwefel und Kohlenmonoxyd verwandelt wird, die unter sich weiter zu Kohlenoxysulfid (nach Gleichung V) zusammentreten werden. Mit steigender Temperatur wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen, aber auch die Dissoziation des Schwefelkohlenstoffs mehr und mehr sich geltend machen. Die durch Gleichung II dargestellte Reaktion kann also nur zu einem Optimum der Schwefelkohlenstoffbildung führen.

Das Gleichgewicht III wird trotz des Überschusses an Kohlenstoff erst bei höheren Temperaturen vollständig sein. Kohlendioxyd ist (nach Boudouard) bei 650° noch zu 61 Vol.-Proz. vorhanden, bei 800° jedoch nur noch zu 7 %. Infolge der Zunahme des Kohlenmonoxyds im Gasgemisch würde somit die Gleichung V immer größeren Einfluß gewinnen, wenn nicht gleichzeitig mit steigender Temperatur der Zerfall des Kohlenoxysulfids merklicher würde. Aber das Auftreten von Kohlenoxysulfid ist auch bei mäßiger Temperatur sicherlich

bereits sehr beträchtlich, da es ja nach IV und VI ebenfalls entsteht.

Gleichung VII stellt schließlich den Reaktionsverlauf bei hohen Temperaturen dar; nur freier Schwefel und Kohlenmonoxyd sind die Endprodukte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Durch folgendes Schema seien die gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen und die Gebiete ihres Vorherrschens angedeutet.



Zu welchem Ergebnis, insbesondere zu welcher Verteilung des aus dem reduzierten Schwefeldioxyd stammenden Schwefels: auf Schwefelkohlenstoff, auf Kohlenoxysulfid oder auf ungebundenen Schwefel, wirklich die bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auftretenden Reaktionen führen, konnte nur das Experiment lehren.

Vorversuche.

Um nachzuweisen, ob überhaupt die Bildung von Schwefelkohlenstoff erfolgt, wurde ein Schwefeldioxydstrom durch eine Schicht entwässerter glühender Holzkohle geleitet. Die Temperatur wurde im Gasofen von beginnender Rotglut bis zur höchst erreichbaren Glühhitze variiert, die jedoch noch nicht den Schmelzpunkt des Hartglases erreichte. Das ausströmende Gasgemisch wurde in einem Liebigschen Kühler vorgekühlt, wobei sich freier Schwefel absetzte, und trat dann in eine Kolonne waschflaschenartig hergerichteter Reagenzgläser ein, die mit Eis–Kochsalzmischung auf ungefähr -20^0 gekühlt

waren, so daß zwar Schwefelkohlenstoff, aber nicht Kohlenoxysulfid, das bei $-47{,}5^0$ siedet, kondensiert werden konnte. Obwohl die Kohle längere Zeit im lebhaften Stickstoffstrom entwässert worden war, bis keine Spur von Kondenswasser an dem kalten Ende der Röhre mehr zu beobachten war, trat unmittelbar nach dem Einleiten des Schwefeldioxyds wieder Wasserabscheidung auf. Das Reaktionsgas hatte deutlich Schwefelwasserstoffgeruch. Die Holzkohle mußte also trotz des Ausglühens im Stickstoffstrom noch beträchtliche Mengen von wasserstoffhaltigen Substanzen enthalten, die mit dem Schwefeldioxyd oder mit den durch seine Reduktion entstehenden Produkten teils Wasser, teils Schwefelwasserstoff gebildet hatten; auch wurde freier Wasserstoff im Endgas gefunden. Schwefelkohlenstoff war nicht nachzuweisen. Daher wurde bei den nächsten Versuchen im Chlorstrom geglühte Holzkohle verwendet und für völlige Trockenheit des Stickstoffs, der zum Ausspülen des Rohres vor der Reaktion diente, und des Schwefeldioxyds gesorgt. So gelang es denn, Schwefelkohlenstoff bei Anwendung mäßiger Strömungsgeschwindigkeit und lebhafter Rotglut zu erhalten. Nach der Kondensation des freien Schwefels und des Schwefelkohlenstoffs war das Restgas geruchlos und brennbar; beim Annähern eines brennenden Spanes entzündete es sich und brannte mit blauer Flamme, wobei sich Schwefel als Ring in der Nähe der Ausströmungsöffnung absetzte, mit Luft gemischt explotierte das Gas kräftig: Zeichen für die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid. Bei lebhafterer Strömungsgeschwindigkeit fanden sich auch bei höherer Temperatur fast ausschließlich Kohlendioxyd und Schwefel, entsprechend Bilvarts[1]) Befund. Für eine exakte Verfolgung des Reaktionsverlaufes konnte jedoch die Kondensation nicht genügen, es mußte daher zunächst eine Methode gesucht werden, die sämtliche Reaktionsprodukte quantitativ zu bestimmen gestattet.

Analytisches.

Wenn man Schwefeldioxyd auf glühende Kohle einwirken läßt, ist ein Gasgemisch als Reaktionsprodukt zu erwarten, das aus Schwefeldämpfen, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlen-

[1]) Chem. News 1885, II, 52, 183.

stoffdämpfen, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd besteht. Schwefeldämpfe sind daraus leicht durch Kondensation oder Filtration zu entfernen und durch Wägung zu bestimmen. Jedoch machte es erhebliche Schwierigkeiten, eine exakte Methode zur Trennung der vier anderen Bestandteile zu finden, um die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches zu ermitteln. Der nächstliegende Weg: die volumetrische Gasanalyse konnte nicht zum Ziele führen. Kohlenoxysulfid reagiert[1]) mit Wasser, als Absperrflüssigkeit wäre also nur Quecksilber in Betracht gekommen, dessen Beschaffung in solchen Mengen aber nicht möglich war. Außerdem wäre eine teilweise Kondensation der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu befürchten gewesen. Diese Schwierigkeiten hätten sich vielleicht dadurch vermeiden lassen, daß zwischen Gasometer und Reaktionsrohr unmittelbar hinter dem Ofen von Zeit zu Zeit eine Probe des Gasgemisches entnommen wäre, um sie über Quecksilber aufzufangen. Aber auch dann mußte eine rein gasanalytische Methode versagen, weil es an spezifischen Absorptionsmitteln für die Trennung von Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd fehlt. Denn wäßrige Kalilauge, das übliche Absorptionsmittel für Kohlendioxyd, reagiert auch mit Kohlenoxysulfid und zwar unter Bildung von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfid[2]); andererseits ist sie auch gegen Schwefelkohlenstoff nicht indifferent, sondern gibt damit Kaliumcarbonat und Kaliumdithiocarbonat.[3]) Alkoholische Kalilauge, die unter der bekannten Xanthognatreaktion[4]) Schwefelkohlenstoff absorbiert, führt auch nicht zu einer Trennung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid, weil dieses in analoger Weise unter Bildung von aethyl-thiokohlensaurem Kalium absorbiert wird.[5])

Berthelot hat auf die verschiedenen Einwirkungsgeschwindigkeiten der eben angeführten Reagenzien eine Trennung aufzubauen versucht. Er hat Kohlendioxyd durch

---

[1]) Than, Jahresber. 1867, 155.

[2]) Treadwell, Quant. Analyse 1917, 652.

[3]) $3CS_2 + 6KOH = K_2CO_3 + 3K_2CS_2$ Berzelius, nach Beilstein I_2, 879.

[4]) Zeise, Berz. Jahresber. 3, 80 (1824).

[5]) Klason, dies. Journ. 36, 64 (1887).

verdünnte und Kohlenoxysulfid durch konzentrierte wäßrige Kalilauge, danach Schwefelkohlenstoff durch konzentrierte alkoholische Kalilauge und schließlich Kohlenmonoxyd durch Kupferchlorürlösung absorbiert. Jedoch bezeichnet er selbst diese Methode als sehr wenig zuverläßlich.[1]) Die Menge des frei gewordenen Schwefels hat er nicht bestimmt.

Die Methode ist neuerdings von A. Stock und Mitarbeitern feiner ausgearbeitet worden[2]); man bedarf jedoch zur Vollendung einer Analyse eines Zeitraumes von 3 Tagen; wir ziehen aus diesem Grunde und auch wegen der größeren Genauigkeit der CS_2-Bestimmung das unten beschriebene Verfahren vor.

Auch gegen Ammoniak verhalten sich Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff so ähnlich, daß keine Trennung damit zu erreichen ist: Kohlenoxysulfid ergibt thiocarbamidsaures Ammon[3]), Schwefelkohlenstoff dithiocarbamidsaures Ammon.[4])

Silbernitrat oder essigsaures Blei in neutraler oder saurer Lösung geben mit Kohlenoxysulfid ebenso wie mit Schwefelkohlenstoff Schwefelsilber und Schwefelblei; desgleichen fällt, wie der Versuch ergab, Kohlenoxysulfid aus einer alkoholischen, mit einigen Prozent Anilin versetzten, auf 60° erwärmten Silbernitratlösung, die Schmitz-Dumont[5]) als gutes Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoffdämpfe aus Gasen angibt, ebenso Schwefelsilber aus wie Schwefelkohlenstoff. Es stellte sich dabei ferner heraus, daß Kohlenoxysulfid von diesem Reagens mit großer Begierde absorbiert wird, so daß auch für Kohlenoxysulfid allein ein gutes Absorptionsmittel gegeben wäre.

Auch andere in der Literatur angegebene Mittel, Schwefelkohlenstoff aus Gasgemischen zu entfernen, wurden auf ihre Brauchbarkeit für die quantitative Bestimmung untersucht: wie Kautschukschnitzel, Baeyer-Kohle[6]) und Alkalizellulose[7]), jedoch ohne befriedigenden Erfolg. Nur ein Reagens bildete mit dem einen der beiden so ähnlichen Gase eine gut definierte Verbindung, ohne mit dem anderen zu reagieren. Es ist Tri-

---

[1]) Ann. chim. phys. **30**, 554 (1883). [2]) Ber. **52**, 672 (1919).

[3]) $COS + 2NH_3 = O:C(NH_2).SNH_4$.

[4]) $CS_2 + 2\,NH_3 = S:C<^{SNH_4}_{NH_2}$, Zeise, Berz. Jahresber. **4**, 96 (1825).

[5]) Chem.-Ztg. **1897**, I, 510. [6]) D.R.P. Nr. 290556 u. 310092.

[7]) Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1003.

äthylphosphin, das mit Schwefelkohlenstoff ein Additionsprodukt[1]) ergibt, ohne Kohlenoxysulfid zu binden.[2]) Da uns dieses Reagens nicht in so großen Mengen zur Verfügung stand, um eine Absorptionspipette zu füllen, und da sich bei der Addition ein kristallisierter, gut wägbarer Körper ausscheidet, wurde auf eine rein gasanalytische Methode verzichtet und eine gewichtsmäßige Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd durchgeführt.

Zuvor wurde der Schwefeldampf zur Kondensation gebracht; das Gas wurde dann durch eine Lösung von Triaethylphosphin im fünffachen Volumen absoluten Äther geleitet. In lebhafter, durch die Verdünnung gemäßigter Reaktion bildet sich das schön rote kristallisierte Additionsprodukt.[3]) Schon geringe Spuren färben die ätherische Lösung rosa, ehe noch die Abscheidung der Kristalle erfolgt. Zur Bestimmung wurden die roten Kristalle von überschüssigem Triäthylphosphin getrennt, im Goochtiegel mit Wasser gewaschen und scharf abgesaugt, bis der durchdringende Geruch des freien Phosphins verschwunden ist, und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das Gas besteht nunmehr nur noch aus Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, deren Trennung keine weiteren Schwierigkeiten macht; kommt es doch nur darauf an, Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd zu scheiden; dieses Ziel wäre leicht durch das oben erwähnte Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid erreicht: anilinhaltige alkoholische Silbernitratlösung bei 60°. Jedoch bot eine Angabe von Treadwell[4]) eine vorteilhaftere Methode, weil sie gleichzeitig Kohlendioxyd zu absorbieren und zu bestimmen gestattet, ein wesentlicher Vorzug im Sinne der Vereinfachung der Apparatur. Diese Methode beruht auf der bereits erwähnten Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf konzentriertes Ammoniak; es bildet sich thiocarbamidsaures Ammon. Dem konzentrierten Ammoniak ist jedoch Calciumchloridlösung zugesetzt; es wird

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. **13**, 1732 (1880); Ann. Chem. Suppl. 1, 26 (1861).

[2]) A. W. Hofmann, Ber. **2**, 73 (1869).

[3]) $(C_6H_5)_3P{-}CS$ (S), Hantzsch, Ber. **40**, 1513 (1907).

[4]) Treadwell, Quant. Analyse 1917, 654.

also auch Kohlendioxyd unter Bildung von Calciumcarbonat (oder zunächst carbamidsaurem Ammon) absorbiert. Versetzt man nun nach Beendigung des Versuchs die Absorptionsflüssigkeit mit einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung, erwärmt und hält einige Zeit auf Siedetemperatur, so wird das thiocarbamidsaure Ammon zu Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat oxydiert; da $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen zugegen sind, fällt Calciumcarbonat aus, ebenso wie aus dem durch Siedehitze zersetzten carbamidsauren Ammon. Der Niederschlag wird abfiltriert mit ausgekochtem (CO_2-freien) Wasser gründlich gewaschen, in gemessener Menge $^1/_2$-n. Salzsäure gelöst und mit $^1/_2$-n. Natronlauge, unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator zurücktitriert.

Da 1 ccm $^1/_2$-n. HCl 0,022 g Kohlendioxyd entsprechen, ergibt die Multiplikation der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter HCl mit 0,022 das Kohlendioxyd in Gramm. Das Kohlendioxyd stammt aber sowohl aus der Oxydation von Kohlenoxysulfid, als auch aus dem freien Kohlendioxyd; zur Berechnung des freien Kohlendioxyds muß daher von dieser Zahl die dem Kohlenoxysulfid äquivalente Menge abgezogen werden (siehe unten).

Das Filtrat enthält Calcium- und Ammoniumsulfat. Nach Einengen zum Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks und Ansäuern mit Salzsäure wird SO_4 in bekannter Weise als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Der Schwefelgehalt aus COS ergibt sich dann durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1374; denn

$$BaSO_4 : S = 233{,}49 : 32{,}06 = 0{,}1374.$$

Daraus folgt für COS:

$$COS : S = 60{,}06 : 32{,}06,$$

oder auf $BaSO_4$ bezogen:

$$COS = \frac{0{,}1374 \cdot 60}{32} = 0{,}2576\, BaSO_4.$$

Also die gefundene Anzahl Gramm Bariumsulfat mit 0,2576 multipliziert, ergibt die Menge Kohlenoxysulfid in Gramm.

Da bei der Oxydation des thiocarbamidsauren Ammons durch Wasserstoffsuperoxyd eine dem Kohlenoxysulfid äquivalente Menge Kohlendioxyd entsteht, gilt die Proportion:

$$COS : CO_2 = 60 : 44.$$

Daraus folgt:

$$CO_2 = \frac{44}{60} . COS .$$

Da aber

$$COS = 0{,}2576\ BaSO_4$$

war, ergibt sich

$$CO_2 = \frac{44 . 0{,}2576}{60} . BaSO_4 ,$$

oder

$$CO_2 = 0{,}1889\ BaSO_4 .$$

Diese Menge Kohlendioxyd wird, wie oben erwähnt, von dem durch Titration gefundenen Werte abgezogen, um das freie Kohlendioxyd zu finden.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Kohlenmonoxyd im Endgas, das nur noch aus diesem Gase und aus dem vom Nachspülen stammenden Stickstoff besteht und über Wasser aufgefangen wurde, wird in bekannter Weise mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ausgeführt. Da das Volumen des Endgases bekannt ist, ergibt die Berechnung leicht das Volumen und unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und des Druckes das Gewicht des Kohlenmonoxyds.

Um die Vollständigkeit der Absorption zu prüfen, wurde zunächst die Bestimmung einer bekannten Menge Schwefelkohlenstoff, mit der ein Stickstoffstrom beladen war, ausgeführt. Dazu wurde trockner, sauerstoffreier Stickstoff in mäßiger Geschwindigkeit durch eine tarierte Menge Schwefelkohlenstoff geleitet und in zwei Absorptionsgefäßen von der auf Seite 227 beschriebenen Form mit ätherischer Triäthylphosphinlösung gewaschen. Augenblicklich bildeten sich in der Zuleitungsröhre rote Kristalle, die sie nach kurzer Zeit verstopften. Daher wurde bei dem nächsten Versuch die Absorptionsflüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern Wasser unterschichtet; schon bei Beginn des Einleitens stellte sich lebhafte Rotfärbung ein, und es setzten sich bald rote Kristalle ab, die sich nach und nach zusammenklumpten, während sich die Gefäßwände mit einem feinen Netzwerk bedeckten. Erst nachdem im ersten Gefäß fast die ganze Flüssigkeit, deren Menge infolge des Abdunstens des Äthers abgenommen hatte, verschwunden war, trat auch im zweiten Gefäß Rötung und schließlich Kristallausscheidung ein, ein Zeichen, daß schon

ein Gefäß genügt, um bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit, die die gleiche war wie bei den eigentlichen Versuchen, einen Gasstrom quantitativ von Schwefelkohlenstoffdämpfen zu befreien. Die Niederschläge wurden dann im Goochtiegel gesammelt, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. So wurden unter wechselnden Bedingungen vier Bestimmungen ausgeführt; bei zwei Bestimmungen hatte das Gefäß mit Schwefelkohlenstoff Zimmertemperatur, jedoch war die Dauer des Durchleitens, mithin also auch die absolute Menge des Schwefelkohlenstoffs, verschieden. So wurde gefunden:

Gewichtsverlust des tarierten Schwefelkohlenstoffgefäßes:

1. 0,2418 g 2. 1,2047 g,

Gewicht des Additionsproduktes:

1. 0,6081 g 2. 3,1662 g;

daraus ergibt die Multiplikation mit dem Faktor 0,391:

1. 0,2378 g 2. 1,2380 g,

also

1. 1,8% zu wenig 2. 2,6% zu viel.

Sodann wurde die Konzentration geändert, indem das Schwefelkohlenstoffgefäß einmal bei einer Temperatur von 5°, das andere Mal bei 30° vom Stickstoff durchströmt wurde. So wurde gefunden:

Gewichtsabnahme:	1. 0,1042 g	und	2. 0,9432 g,
Additionsprodukt:	1. 0,2734 g	„	2. 2,4447 g,
gleich CS_2	1. 0,1069 g		2. 0,9559 g.

Statt des Stickstoffs wurde dann ein Gemisch von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, durch eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff strömend, mit seinen Dämpfen beladen. Das Gasgemisch wurde hergestellt, indem Oxalsäure mit Schwefelsäure zersetzt und der freiwerdende Strom von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd zusammen mit Schwefeldämpfen durch ein rotglühendes Rohr geleitet wurde. Nach v. Thann[1]) entsteht aus Kohlenmonoxyd und Schwefel unter diesen Bedingungen Kohlenoxysulfid; jedoch bleibt ein Teil des Kohlenmonoxyds und des Schwefels ungebunden. Letzterer

[1]) Ann. Chem. Suppl. 5, 236; Jahresber. 1867, 155.

wurde durch Filtration im Glasrollrohr zurückgehalten. (Durch einen besonderen Versuch ergab sich, daß kein Schwefelkohlenstoff gebildet wird). Die Bestimmungen zeigen, daß die Absorption des Schwefelkohlenstoffs durch die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd nicht beeinträchtigt wird; statt

	0,8572 g	und	1,0781 g
wurden			
	0,8694 g	„	1,0932 g

wiedergefunden.

Um die ammoniakalische Calciumchloridlösung auf ihren Wert als Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid zu prüfen, wurde eine Mischung von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd durch zwei Waschflaschen mit je 60 ccm einer Mischung von 2-n. $CaCl_2$ und konzentriertem Ammoniak zu gleichen Teilen geleitet; dahinter war eine Wasserflasche mit einer auf 60° erwärmten Alkohol–Anilin–Silbernitratlösung (nach Schmitz-Dumont[1]) geschaltet. Bei ungenügender Absorption in den beiden ersten Waschflaschen müßte in der dritten sofort ein Niederschlag von Silbersulfid auftreten. Als nun ein ziemlich lebhafter Gasstrom des Mischgases eingeleitet wurde, zeigte der Unterschied in der Häufigkeit der aufsteigenden Gasblasen an, daß bereits im ersten Gefäß starke Absorption stattfindet, desgleichen, als ein Gasgemenge, das nur aus Kohlenmonoxyd und Kohlenoxysulfid bestand, angewandt wurde. Zunächst bleibt die Flüssigkeit klar und farblos; dagegen bildet sich ein Nebel über der Flüssigkeit der ersten Waschflasche, der jedoch nach einiger Zeit verschwindet, indem gleichzeitig eisblumenähnliche Krystalle von einzelnen Zentren an den Gefäßwänden anschießen; nach einiger Zeit zerfließen sie wieder und die Flüssigkeit trübt sich mehr und mehr und scheidet schließlich einen starken Niederschlag aus. Die zweite Waschflasche ist bisher völlig klar geblieben; erst nachdem eine beträchtliche Gasmenge durchgeleitet ist, beginnt auch hier Nebel- und Niederschlagsbildung; erst dann, wenn sich auch in der zweiten Waschflasche ein beträchtlicher Bodenkörper abgesetzt hat, zeigt sich in der dritten ein Silbersulfidniederschlag.

[1]) Chem.-Ztg. 1897, I, 510.

Bei der Verarbeitung der Absorptionsflüssigkeit wurde beobachtet, daß beim Zugeben der ersten Wasserstoffsuperoxydtropfen zu der klar abgesetzten Flüssigkeit nach Verstreichen einer deutlich wahrnehmbaren Zeit eine intensive Gelbfärbung auftritt; gleichzeitig macht sich Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar; doch die Gelbfärbung verschwindet bald wieder, indem gleichzeitig Wolken vom Calciumcarbonat die Flüssigkeit trüben. Auf weitere Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd tritt wiederum vorübergehend Gelbfärbung auf, bis schließlich keine Änderung mehr erfolgt. Offenbar bilden sich bei der Oxydation des thiocarbamidsauren Ammons farbige Zwischenprodukte, die leicht zerfallen. Wenn also keine neue Gelbfärbung auf Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd eintritt, ist auf Vollständigkeit der Oxydation zu schließen. Daher wurde bei der Ausführung der eigentlichen Bestimmungen so lange Wasserstoffsuperoxyd zugefügt, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt. Bei Abwesenheit von Kohlenoxysulfid, also auch bei Abwesenheit von thiocarbamidsaurem Ammon bleibt die Gelbfärbung aus, dagegen fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, wenn man zu einer ammoniakalischen Calciumchloridlösung Wasserstoffsuperoxyd zugibt. Der Niederschlag setzt sich langsam am Boden ab; doch bleibt die Flüssigkeit trübe. Nach kurzem Stehen steigen Gasblasen, die sich als Sauerstoff erweisen, auf und der Bodenkörper zersetzt sich mehr und mehr. Beim Kochen löst sich der Niederschlag allmählich wieder auf. Auf dem Filter verwandelt er sich unter geringer Gelbfärbung in eine schwammige Masse. Es handelt sich um die Beobachtung, die bereits Schöne[1]) gemacht hat, daß bei Gegenwart von Ammoniak Wasserstoffsuperoxyd auf Calciumchlorid einwirkt unter Bildung eines Dioxydhydrates von der Formel:

$$CaO_2 . 8\,H_2O .$$

Nun spricht aber die oben erwähnte Beobachtung, daß bei Gegenwart von Ammoniumthiocarbamid unmittelbar nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd keine Einwirkung erfolgt, während bei seiner Abwesenheit sofort die Fällung des Calciumdioxydhydrates eintritt, dafür, daß Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation verbraucht wird, ohne auf Calciumchlorid einzu-

[1]) Ann. Chem. **192**, 281 (1878).

wirken. Daher wurde bei den Bestimmungen die Regel befolgt, nur so lange Wasserstoffsuperoxyd tropfenweise zuzugeben, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt. Da außerdem das Calciumdioxydhydrat in der Siedehitze zerfällt, ist nicht zu befürchten, daß es den Calciumcarbonatniederschlag verunreinigen und Fehler bei der Titration desselben herbeiführen könnte.

Nach dem Abfiltrieren des Carbonatniederschlages zeigt das eingeengte Filtrat schwache Gelbfärbung, die jedoch beim Ansäuern mit Salzsäure unter Gasentwicklung verschwindet; dabei ist der Geruch nach Stickoxyden wahrzunehmen. Offenbar hatte Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniak unter Bildung von Ammonitrit[1]) eingewirkt.

Die Darstellung von Triäthylphosphin, dem Reagens auf Schwefelkohlenstoff, wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann[2]) ausgeführt: Auf den Boden eines Bombenrohres wurden 20 g Phosphoniumjodid geschüttet und ein Reagenzrohr mit 17 g absolutem Alkohol darauf gestellt. Das zugeschmolzene Bombenrohr wurde in horizontaler Lage 8 Stunden auf 180° erhitzt. Das weiße Krystallgemisch von Triäthylphosphoniumjodid und Tetraäthylphosphoniumjodid wurde in Wasser gelöst, Triäthylphosphin durch Kalilauge zur Abscheidung gebracht und im Scheidetrichter getrennt. Die Ausbeute betrug 6,8 g Triäthylphosphin.

Apparatur.

Die Erhitzung des Reaktionsgefäßes wurde in einem elektrischen Röhrenofen (Fig. 1) mit Nickeldrahtwicklung vorgenommen. Der elektrische Ofen mußte mit einfachen Mitteln selbst hergestellt werden. Auf ein 45 cm langes, 3,2 cm im Lichten messendes Rohr aus dünnem Schwarzblech wurde zunächst angefeuchtetes Asbestpapier als Isolationsmittel aufgepreßt und nach dem Trocknen auf dem Gasofen gut ausgeglüht, um die Leimsubstanzen des käuflichen Asbestpapieres zu zerstören, bei deren Gegenwart der Nickeldraht nach kurzem Gebrauch durchbrannte. Auf die ausgeglühte Asbestschicht

---

[1]) Weith u. Weber, Ber. 7, 1745 (1874).
[2]) Ber. 4, 207 (1871).

wurde 0,7 mm starker Nickeldraht, 2 cm vom Rand des Blechrohres entfernt beginnend, aufgewickelt; die Windungen waren an den freien Enden etwas dichter gehalten, um den Wärmeverlust durch Ableitung zu vermindern. Die fertige Wickelung wurde dann mit mehreren Lagen ausgeglühten Asbestpapieres bepackt. Als Wärmeschutz diente ein hohlzylindrischer Mantel, der außen von einem Schwarzblechrohr von 15 cm Weite und innen von einem 4,5 cm weiten Schamotterohr gebildet wurde. Ringförmige Scheiben von starker Asbestpappe hielten das innere Rohr in konzentrischer Lage. Der von diesen Scheiben und den beiden Rohren gebildete Hohlraum war mit Kieselgur ausgefüllt und wurde durch Um-

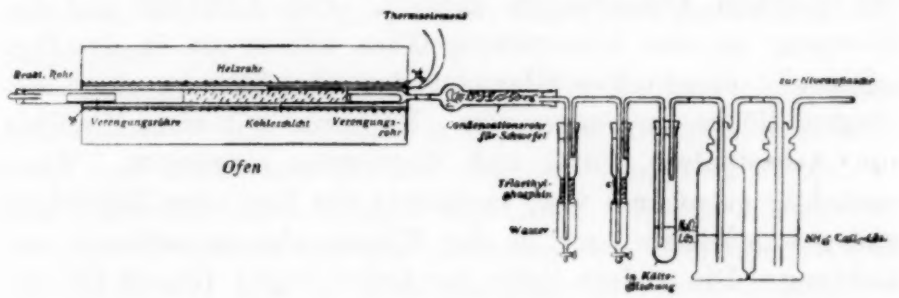


Fig. 1.

schlagen der Ränder des äußeren Blechrohres fest verschlossen. In das Schamotterohr wurde dann der Heizkörper, durch Asbestscheiben gehalten, konzentrisch gelagert. Der Zwischenraum war zuvor mit Schamottemehl ausgefüllt. Es war so erreicht, daß man bei notwendig werdender Auswechselung den Heizkörper leicht aus dem geschlossen bleibenden Isoliermantel herausnehmen konnte. Bis zu einer Temperatur von 800° genügte das Schwarzblechrohr als Heizkörper; für höhere Temperaturen wurde es gegen ein Rohr aus Maquardmasse ausgetauscht. Es konnte so mit dem Strom der Lichtleitung eine Temperatur bis annähernd 1100° erreicht werden. Durch Veränderung eines vorgeschalteten Widerstandes ließ sich die Temperatur regulieren; sie wurde mit dem Thermoelement gemessen, das im Zwischenraum zwischen Heizrohr und Reaktionsrohr Platz genug hatte, wenn die Platin-Rhodiumdrähte durch dünne Porzellanröhrchen voneinander isoliert waren. Ihre Lötstelle schützte eine Asbesthülle vor der Berührung

mit dem eisernen Heizrohr. Der Thermostrom wurde mit einem Mikrovoltmeter gemessen. Zur Eichung dienten der Kochpunkt des Wassers, der Schmelzpunkt des Bleies (327°) und der Schmelzpunkt des Antimons (623°). Nach diesen drei Fixpunkten wurde die fast gradlinige Kurve konstruiert.

Als Reaktionsgefäß dienten bis zu einer Temperatur von 700° Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, 2,5—2,7 cm im Lichten weit und 55—60 cm lang, die an der einen Seite zu einer Röhre von 0,6 cm Weite auf 8 cm ausgezogen waren, um durch ein Gummiverbindungtstück leicht den Anschluß an die Absorptionsgefäße herstellen zu können. Bei Temperaturen über 700° wurden innen und außen glasierte Porzellanrohre von gleichen Abmessungen benutzt. Den Abschluß und den Übergang zu den Absorptionsgefäßen bildete ein in das Porzellanrohr eingepaßtes Glasrohr, das ebenfalls zu einer verjüngten Röhre ausgezogen war. Es wurde mit einer Mischung von Asbestpulver, Sand und Wasserglas eingekittet. Wenn vorsichtig getrocknet war, verhärtete der Kitt ohne Rißbildung und gewährleistete auch in der Wärme eine zuverlässige Abdichtung. Die andere Seite der Rohre ragte 10—15 cm aus dem Heizrohr heraus und konnte daher mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden.

Die Holzkohle, die zur Füllung der Rohre benutzt wurde, mußte zuvor einer sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. Es wurde Buchenholzkohle verwendet. Erbsengroße Stücke wurden durch Absieben vom Staub befreit, in einem Glasrohr auf dem Gasofen entwässert, wobei noch beträchtliche Mengen teeriger Substanzen abdestillierten. Dann wurde bei heller Rotglut 5 Stunden ein lebhafter Chlorstrom durchgeleitet, bis keine Chlorwasserstoffnebel mehr zu beobachten waren. Die glühende Kohle wurde aus dem Rohr herausgestoßen und in Wasser abgeschreckt, weil das Vertreiben des Chlors mit Stickstoff auch bei langem Ausspülen und hoher Temperatur nur unvollkommen gelingt, dann mehrmals bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs ausgewaschen, im Dampftrockenschrank getrocknet und schließlich 2 Stunden im Stickstoffstrom geglüht und dann erkalten gelassen.

Das Reaktionsrohr wurde mit ungefähr 15 g der gereinigten Holzkohle beschickt. Die 20 cm lange Schicht wurde

beiderseitig durch eingeklemmte größere Holzkohlestücke zusammengehalten. Ihre Lage im Rohr war so bemessen, daß sie in ihrer ganzen Länge im Raum gleichmäßiger Temperatur lag. Die Lötstelle des Thermoelementes kam im Zwischenraum zwischen Heiz- und Reaktionsrohr über der Mitte der Schicht zu liegen. Die freibleibenden Teile des Rohres wurden durch porzellanene Röhrentiegel von 2,2 cm Dicke (wie man sie zu metallographischen Schmelzen benutzt) verengt, so daß nur ein geringer Raum für den Gasstrom übrig blieb. Dadurch sollte die Strömungsgeschwindigkeit erhöht werden, an der Einleitungsseite, um ein Zurücksublimieren des freiwerdenden Schwefels zu verhindern, und an der Ausströmungsseite, um das Reaktionsgasgemisch schnell aus der heißen Zone abzuführen.

Das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen; aus dem Reduzierventil gelangte es durch einen Strömungsmesser (s. u.) und durch ein Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd in eine gegabelte Röhre, deren eine Seite mit dem Reaktionsrohr, deren andere mit der Außenluft in Verbindung stand. Der Stickstoff, der vor dem Einleiten des Schwefeldioxydes die Luft aus Reaktionsrohr und Absorptionsgefäßen verdrängen und nach der Reaktion die Gasreste im Rohr vollständig in die Absorptionsgefäße bringen sollte, entstammte auch einer Bombe. Er wurde in einen 15 Liter fassenden Gasometer übergefüllt. Nachdem der Stickstoff durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich durch einen Chlorcalciumturm von Sauerstoffspuren und Feuchtigkeit befreit war, gelangte er ebenfalls durch ein Gabelrohr ins Reaktionsrohr (Fig. 2). Die Anordnung ist aus der Skizze ersichtlich: Die Schlauchklemmen *a* oder *d* wurden geöffnet, wenn die Luft aus den Zwischengefäßen verdrängt werden sollte; dagegen wurden nur *b* oder *c* geöffnet, je nachdem, ob Stickstoff oder Schwefeldioxyd ins Rohr einströmen sollte.

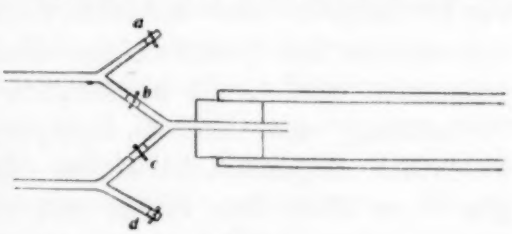


Fig. 2.

Das aus dem Reaktionsrohr ausströmende Gasgemisch gelangte zunächst in ein 3 cm weites und 15 cm langes Glasrohr von der Form der sogen. Chlorcalciumrohre. Es war mit Glaswolle angefüllt. Die Weite des Rohres unterstützte durch die Verlangsamung des Gasstromes die Kondensation und Filtration der Schwefeldämpfe. Die Hauptmenge des Schwefels setzte sich bereits in der kugligen Erweiterung ab; geringe Mengen in Tropfenform zuweilen auch schon im verjüngten Teile des Reaktionsrohres. Bei Beendigung des Versuches wurde durch vorsichtiges Erwärmen dieser Anteil zum Sublimieren gebracht und durch den Stickstoffstrom ebenfalls ins Kondensationsrohr getrieben. Zur Bestimmung wurde der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff herausgelöst und nach dessen Abdestillieren gewogen. Die verjüngte Röhre des „Chlorcalciumrohres" war bis auf 2 cm verkürzt und, Glas an Glas stoßend, durch ein Gummiverbindungsstück mit dem Reaktionsrohr verbunden. Die andere Seite verschloß ein außen paraffinierter Korkstopfen. Durch seine Bohrung führte eine rechtwinklig gebogene Glasröhre auf den Boden des nächsten, für die Absorption von Schwefelkohlenstoff durch Triäthylphosphin bestimmten Gefäßes, das aus einem großen Reagenzglas angefertigt war. Am Boden desselben war eine Röhre mit Glashahn angeblasen, so daß dieses Gefäß einen kleinen Scheidetrichter darstellte. Die Trennung des unterschichteten Wassers von der unverbrauchten ätherischen Triäthylphosphinlösung und dieser vom Niederschlag des Additionsproduktes wurde dadurch sehr erleichtert und konnte ebenso wie das Auswaschen des Niederschlags ohne Öffnen des Stopfens vorgenommen werden, ein angenehmer Vorteil, weil dadurch die Verbreitung des höchst lästigen Triäthylphosphingeruches wesentlich eingeschränkt wurde. Außerdem war das Reagenzglas 5 cm über dem Boden mit einer leichten Einschnürung — siehe Skizze — versehen, so daß auf eine Strecke von 3 cm eine Verengung auf das ungefähr halbe Lumen erzeugt war. Dadurch sollte erreicht werden, daß trotz sparsamer Anwendung eine möglichst hohe Schicht der Triäthylphosphinlösung von den Gasblasen durchstrichen werden mußte. Die Triäthylphosphinlösung (5 Teile Äther auf 1 Teil Phosphin) wurde mit 10—15 ccm Wasser unterschichtet, weil bei un-

mittelbarer Berührung schwefelkohlenstoffhaltiger Gase die Krystalle des Additionsproduktes die Einleitungsröhre verstopfen. Die Absorption von Kohlenoxysulfid konnte bei der geringen Menge Wasser — da die Löslichkeit höchstens 1:1 ist[1]), — vernachlässigt werden. Auch in Triäthylphosphin ist die Löslichkeit von Kohlenoxysulfid sehr gering[2]), ebenfalls 1:1. Durch den außen paraffinierten Korkstopfen führte das Ableitungsrohr auf den Boden eines gleich hergerichteten und gefüllten Gefäßes. Dann gelangte der Gasstrom in ein als Waschflasche ausgebildetes großes Reagenzrohr mit konzentrierter Kochsalzlösung, die zur Kondensation des mitgerissenen Phosphindampfes und Äthers durch Kältemischung auf ungefähr — 15° gehalten wurde. Da Triäthylphosphindampf Gummi angreift, indem er ihn weich, klebrig und unelastisch macht, waren die Glasröhren dieser Gefäße aneinandergeschmolzen. Weiter folgten dann zwei gewöhnliche Waschflaschen für die Absorption von Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd durch ammoniakalische Calciumchloridlösung. Sie waren mit je 60 ccm einer Mischung von konzentriertem Ammoniak und doppeltnormaler Calciumchloridlösung zu gleichen Teilen beschickt. Das übrig bleibende Gas konnte nur noch aus Kohlenmonoxyd und Stickstoff bestehen. Es gelangte in eine 10 Liter fassende, mit Wasser angefüllte Flasche durch den Hals und verdrängte durch einen Überlauf das gleiche Volumen Wasser. Der Überlauf bestand in einer hakenförmig gebogenen Glasröhre, die, durch einen Schlauch beweglich verbunden, durch den unteren Tubus mit dem Flascheninhalt kommunizierte. Die Ausflußöffnung wurde während des Versuches durch Senken der Röhre immer einige Zentimeter unter dem Niveau der Sperrflüssigkeit in der Flasche gehalten. Der dadurch erzeugte Unterdruck sollte dem Gasstrom den Durchgang durch die vielen Absorptionsgefäße erleichtern. Die abgelaufene Wassermenge wurde im Meßzylinder aufgefangen. Nach Beendigung eines Versuches wurde die Einleitungsröhre verschlossen und der Überlauf in das abgelaufene Wasser ge-

---

[1]) Nach Winkler ist der Absorptionskoeffizient bei 20° sogar nur = 0,561. Landelt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, III. Aufl.

[2]) A. W. Hofmann, Ber. 2, 73 (1869).

taucht. Beim Umschütteln absorbierte die Sperrflüssigkeit die Reste des aus den beiden letzten Absorptionsgefäßen mitgerissenen Ammoniaks und ein entsprechendes Volumen Wasser wurde durch den Überlauf zurückgesogen. Erst dann erfolgte die Ablesung am Meßzylinder zur Volumenbestimmung des Endgases.

Da die Geschwindigkeit des Schwefeldioxydstromes von Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, mußte eine zuverläßliche Methode angewandt werden, um ein gleichmäßiges und von Versuch zu Versuch gleichbleibendes Strömen einhalten zu können. Der Strömungsmesser von Riesenfeld[1]) bot hierzu ein gutes, leicht herzustellendes Mittel. Eine U-förmig gebogene Glasröhre ist unterhalb der umgebogenen kurzen Schenkel durch eine Capillare verbunden, so daß einem durchgeleiteten Gasstrom zwei Wege: der eine durch das weite U-Rohr, der andere durch die Capillare zur Verfügung stehen. Wenn der erstere aber durch eine Flüssigkeit versperrt ist, kann das Gas noch durch die enge Capillare strömen, deren Widerstand eine Druckdifferenz hervorruft. Dadurch wird der Spiegel der Absperrflüssigkeit im Schenkel auf der Einströmungsseite herabgedrückt, und im anderen Schenkel um den gleichen Betrag gehoben, der ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit ist. In der folgenden Versuchsreihe wurde eine Strömungsgeschwindigkeit eingehalten, die ungefähr 4 Liter in der Stunde entsprach. Es war die langsamste Geschwindigkeit, die in der angewandten Apparatur ohne Stockungen und Schwankungen zum Durchströmen gebracht werden konnte.

Quantitative Bestimmungen.

Unter möglichst genauer Einhaltung derselben Bedingungen: gleiche Strömungsgeschwindigkeit, gleiche Schichtlänge und ungefähr gleiche Menge der Kohlefüllung wurden in der beschriebenen Apparatur Schwefeldioxyd und glühende Kohle zur Umsetzung gebracht und die Reaktionsprodukte bestimmt. Die Temperatur wurde von Versuch zu Versuch verändert und bei 750° beginnend in 50°-Staffelung bis annähernd 1100° gesteigert. Um vergleichbare Werte zu er-

[1]) Chem.-Ztg. 1918, 510.

halten, wurde der Schwefelgehalt des Schwefelkohlenstoffs und Kohlenoxysulfids, sowie der freie Schwefel in Prozente des gesamten, aus SO_2 stammenden Schwefels umgerechnet. Auch hinsichtlich des gedachten praktischen Zweckes ist diese Betrachtungsweise die geeignetste. Unterhalb 750° war das Schwefeldioxyd bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit und Schichtlänge noch nicht vollständig reduziert; Schwefelkohlenstoff war fast nicht — erst bei 700° traten die ersten Spuren auf —, dagegen Kohlenoxysulfid, freier Schwefel, Kohlenmonoxyd und größere Mengen von Kohlendioxyd nachzuweisen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Übersichten zusammengestellt:

750°.

I. Gefunden: $BaSO_4$ = 9,5482 g; CS_2-Additionsprodukt = 0,9635 g; freier Schwefel = 0,6184 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 120 ccm; Endgasvolumen = 3050 ccm, davon 45,85 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 58,35 %
„ „ CS_2 . . = 14,14 „
freier Schwefel . . = 27,51 „
CO_2 . . . . . = 0,8361 g
CO . . . . . = 1,7486 g

II. Gefunden: $BaSO_4$ = 8,8320 g; CS_2-Additionsprodukt = 0,7962 g; freier Schwefel = 0,5710 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 115,08 ccm; Endgasvolumen = 3200 ccm, davon 42,37 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 59,26 %
„ „ CS_2 . . = 12,83 „
freier Schwefel . . = 27,89 „
CO_2 . . . . . = 0,8574 g
CO . . . . . = 1,695 g

Im Mittel von I. und II. verteilt sich der Schwefel:

auf COS = 58,8 %
„ S = 27,7 „
„ CS_2 = 13,5 „

800°.

I. Gefunden: $BaSO_4$ = 9,5916 g, CS_2-Additionsprodukt = 2,1635 g; freier Schwefel = 0,3556 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 109,26 ccm; Endgasvolumen = 5850 ccm, davon 32,4 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 55,20 %
„ „ CS_2 . . = 29,89 „
freier Schwefel . . = 14,89 „
CO_2 . . . . . = 0,5923 g
CO . . . . . = 2,3690 g

II. Gefunden: $BaSO_4$ = 10,0540 g; CS_2-Additionsprodukt = 2,0911 g; freier Schwefel = 0,3606 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 115,44 ccm; Endgasvolumen = 5380 ccm, davon 35,1 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 56,80 %
„ „ CS_2 . . = 28,37 „
freier Schwefel . . = 14,83 „
CO_2 . . . . . = 0,6402 g
CO . . . . . = 2,3607 g

Aus I. und II. ergibt sich als Mittel:

auf COS = 56,0 %
„ CS_2 = 29,03 „
freier S = 14,86 „ .

850°.

I. Gefunden: $BaSO_4$ = 8,4150 g; CS_2-Additionsprodukt = 2,1197 g; freier Schwefel = 0,2017 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 87,84 ccm; Endgasvolumen = 4840 ccm, davon 35,5 % CO.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 56,20 %
„ „ CS_2 . . = 34,0 „
freier Schwefel . . = 9,86 „
CO_2 . . . . . = 0,3396 g
CO . . . . . = 2,1490 g

II. Gefunden: $BaSO_4$ = 8,6470 g; CS_2-Additionsprodukt = 2,2879 g; freier Schwefel = 0,2016 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 94,4 ccm; Endgasvolumen = 5453 ccm, davon 32,2 % CO.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 55,4 %
„ „ CS_2 . . = 35,2 „
freier Schwefel . . . = 9,4 „
CO_2 . . . . . = 0,4408 g
CO . . . . . = 2,1939 g

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS = 55,8 %
„ CS_2 = 34,6 „
freier S = 9,6 „ .

900°.

I. Gefunden: $BaSO_4$ = 7,7740 g; CS_2-Additionsprodukt = 2,2526 g; freier Schwefel = 0,3631 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 85,34 ccm; Endgasvolumen = 6070 ccm, davon 31,8 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich:

Schwefel in COS . .	= 49,12 %
„ „ CS_2 . .	= 34,18 „
freier Schwefel . .	= 16,7 „
CO_2	= 0,5090 g
CO	= 2,4130 g

II. Gefunden: $BaSO_4$ = 10,0190 g; CS_2-Additionsprodukt = 2,9870 g; freier Schwefel = 0,4657 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 109,7 ccm; Endgasvolumen = 5500 ccm, davon 45,6 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich:

Schwefel in COS . .	= 48,68 %
„ „ CS_2 . .	= 34,85 „
freier Schwefel . .	= 16,47 „
CO_2	= 0,5269 g
CO	= 3,1352 g

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS	= 48,9 %
„ CS_2	= 34,5 „
freier S	= 16,6 „ .

950°.

I. Gefunden: $BaSO_4$ = 8,8875 g; CS_2-Additionsprodukt = 2,5023 g; freier Schwefel = 0,8109 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 97,04 ccm; Endgasvolumen = 6500 ccm, davon 42,3 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich:

Schwefel in COS . .	= 42,73 %
„ „ CS_2 . .	= 28,89 „
freier Schwefel . .	= 28,48 „
CO_2	= 0,5571 g
CO	= 3,4140 g

II. Gefunden: $BaSO_4$ = 8,4418 g; CS_2-Additionsprodukt = 2,2722 g; freier Schwefel = 0,7481 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 88,80 ccm; Endgasvolumen = 6400 ccm, davon 40,33 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich:

Schwefel in COS . .	= 43,64 %
„ „ CS_2 . .	= 28,24 „
freier Schwefel . .	= 28,15 „
CO_2	= 0,3587 g
CO	= 3,218 g

Im Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS = 43,2 %
„ CS_2 = 28,5 „
freier S_2 = 28,3 „ .

1000°.

I. Gefunden: $BaSO_4$ = 6,5076 g; CS_2-Additionsprodukt = 1,7604 g; freier Schwefel = 1,1088 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 72,1 ccm; Endgasvolumen = 5800 ccm, davon 45,43 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 34,68 %
„ „ CS_2 . . = 22,48 „
freier Schwefel . . . = 42,92 „
CO_2 . . . . . = 0,3570 g
CO . . . . . = 3,2918 g

II. Gefunden: $BaSO_4$ = 5,9855 g; CS_2-Additionsprodukt = 1,6164 g; freier Schwefel = 1,0825 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 66,75 ccm; Endgasvolumen nicht bestimmt.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 33,73 %
„ „ CS_2 . . = 21,87 „
freier Schwefel . . = 44,40 „ .

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS = 34,2 %
„ CS_2 = 22,2 „
freier S = 43,6 „ .

Bei 1050° konnten keine genauen Werte mehr erhalten werden, da die großen Mengen des freien Schwefels das Kondensationsrohr bald verstopften und es sich auch zeigte, daß Schwefel im Reaktionsrohr gegen den Strom sublimiert war und sich so der Bestimmung entzog. Doch konnte festgestellt werden, daß die Verminderung der relativen Mengen von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid weiter vorangeschritten war. Bei weiterer Steigerung der Temperatur, die in der behelfsmäßigen Apparatur nur durch Anwendung von engeren Heiz- und Reaktionsrohren möglich war und bis zu annähernd 1100° führte, blieb dann der Schwefelkohlenstoff ganz aus, während nur noch geringe Mengen von Kohlenoxysulfid nachzuweisen waren. Die Reaktion verläuft bei dieser Temperatur also fast vollständig im Sinne der Gleichung:

$$2SO_2 + 4C = 4CO + S_2 .$$

Nachstehendes Diagramm enthält die zu Kurven vereinigten Werte in Prozenten des Gesamtschwefels.

Die Kurve des Schwefelkohlenstoffs steigt, bis 700° beginnend, zu einem Maximum von annähernd 35% zwischen 850° und 900° und fällt dann wieder, um noch vor 1100° zu verschwinden. Die Kohlenoxysulfidkurve fällt im ganzen untersuchten Temperaturbereich gleichmäßig ab, während die Schwefelkurve ein ausgeprägtes Minimum zeigt, das ungefähr bei derselben Temperatur liegt, wie das Maximum der Schwefelkohlenstoffbildung. Da bei 700° nur Spuren von

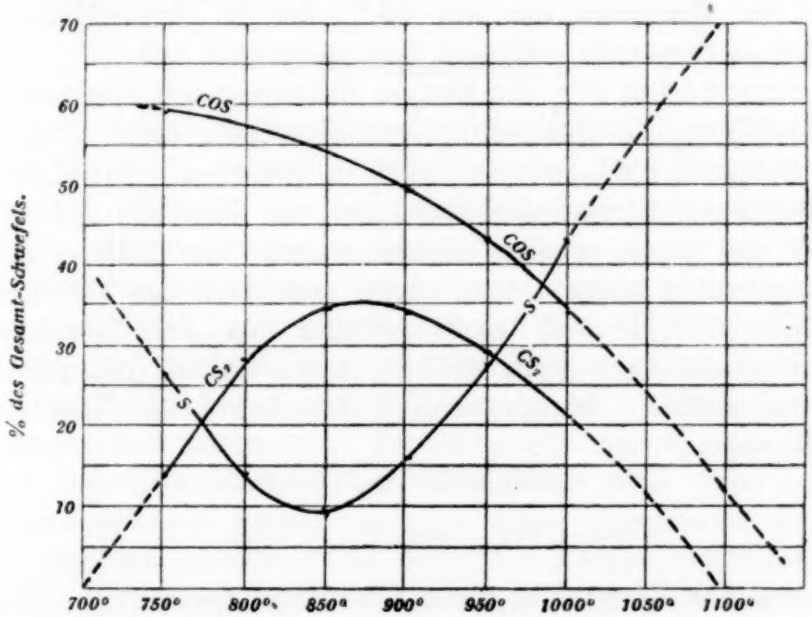


Fig. 3.

Schwefelkohlenstoff gefunden werden und man aus der Stetigkeit der Kohlenoxysulfidkurve zu folgern berechtigt sein dürfte, daß sie sich auch bei 700° in annähernd gleicher Höhe wie bei 750°, also auf annähernd 60% hält, ist offenbar bei 700° freier Schwefel bis zu 40% am Schwefelgehalt des reduzierten Schwefeldioxyds beteiligt. Der schnelle Anstieg der Schwefelkohlenstoffkurve von 700–850° ist wohl so zu erklären, daß einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs gering ist und andererseits bei niederen Temperaturen die Gegenwart beträchtlicher Kohlendioxydmengen ihren Einfluß im Sinne der Reaktionen:

$$2CO_2 + S_2 = COS + CO + SO_2$$

und

$$CO_2 + CS_2 = 2CO + S_2$$

geltend macht, mit steigender Temperatur aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelkohlenstoffbildung zu- und das Auftreten von Kohlendioxyd abnimmt. Diese beiden Auswirkungen der steigenden Temperatur von 700—850° machen sich in dem Ansteigen der Schwefelkohlenstoffkurve und der Depression der Schwefelkurve geltend. Jenseits des Optimums setzt die Dissoziation ein. Die Schwefelkohlenstoffbildung erreicht also bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle ein Maximum von nur 35 % des im Schwefeldioxyd enthaltenen Schwefels, während Kohlenoxysulfid mit 56 % und freier Schwefel mit 9 % den übrigen Schwefelgehalt ausmachen. Eine Erhöhung der Schwefelkohlenstoffausbeute durch größere Strömungsgeschwindigkeit ist nicht zu erwarten. Wenn auch im schnelleren Strome die Reduktion von Kohlendioxyd verringert und somit weniger Kohlenmonoxyd zur Bildung von Kohlenoxysulfid zugegen sein würde, muß doch das Auftreten von Schwefelkohlenstoff noch geringer als bei langsamer Strömung sein, weil seine Bildung träge verläuft und außerdem die größeren Mengen von Kohlendioxyd im Sinne der Gleichungen:

$$S_2 + 2CO_2 = COS + CO + SO_2$$

und

$$CS_2 + CO_2 = 2CO + S_2 + 2COS$$

wiederum auf Verringerung von Schwefelkohlenstoff und Vermehrung von Kohlenoxysulfid hinwirken. So ergaben denn auch Versuche mit einer größeren Strömungsgeschwindigkeit, die ungefähr 6 Liter in der Stunde betrug, keine Besserung der Schwefelkohlenstoffausbeute.

Der Grund für die geringe Ausbeute an Schwefelkohlenstoff ist eben der Sauerstoff, der in fast gleichem Gewicht wie der Schwefel im Schwefeldioxyd enthalten ist. Wird er gar noch durch freien Sauerstoff vermehrt oder wird durch Feuchtigkeit noch mehr Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd (und noch dazu Schwefelwasserstoff) gebildet, so muß das Auftreten von Schwefelkohlenstoff auch bei langsamer Strömung und Anwendung der günstigsten Temperatur von 850—900° noch geringfügiger werden, wenn nicht ganz ausbleiben. Als daher

unter sonst gleichen Bedingungen, wie sie in der durchgeführten Versuchsreihe innegehalten wurden, an Stelle des reinen Schwefeldioxyds Gemische mit Luft zur Einwirkung auf glühende Holzkohle gebracht wurden, nahm Schwefelkohlenstoff zugunsten von Kohlenoxysulfid ab.

Ein den Pyritgasen nachgebildetes Gasgemisch von der Zusammensetzung: $SO_2 = 3{,}5\,\%$, $O_2 = 10\,\%$, $N_2 = 81{,}5\,\%$, ergab unter denselben Bedingungen überhaupt keinen Schwefelkohlenstoff. Neben geringen Mengen von freiem Schwefel erschien nur Kohlenoxysulfid.

Zusammenfassung.

Es wurde Schwefeldioxyd in der Glühhitze zur Einwirkung auf Holzkohle gebracht und die schon von Berthelot gefundene Bildung von Schwefelkohlenstoff unter Anwendung einer exakten Analysenmethode durch das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet messend verfolgt.

Bei 700° treten nur Spuren auf; von 750° an sind jedoch immer erheblichere Mengen nachweisbar neben Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd, Schwefeldampf, und vorläufig geringen Mengen Kohlenmonoxyd. Bei 850—900° erreicht die Bildung von Schwefelkohlenstoff ein Maximum. Der Schwefel des Schwefeldioxyds verteilt sich bei dieser Temperatur zu 35 % auf Schwefelkohlenstoff, zu 55 % auf Kohlenoxysulfid und zu 10 % auf freien Schwefel, während Kohlenmonoxyd und in geringem Maße Kohlendioxyd den Rest des Gasgemisches ausmachen. Oberhalb 900° nimmt die Beteiligung sowohl des Schwefelkohlenstoffs wie des Kohlenoxysulfids am Gesamtschwefel zugunsten des freien Schwefels ab. Der Sauerstoffgehalt des Schwefeldioxyds erscheint — außer als Bestandteil des Kohlenoxysulfids — fast ganz in dem gebildeten Kohlenmonoxyd. Über 1100° ist kein Schwefelkohlenstoff mehr nachzuweisen, auch Kohlenoxysulfid findet sich nur noch in geringen Mengen; freier Schwefel und Kohlenmonoxyd sind bei dieser Temperatur die Produkte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Wenn schon unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen: langsame Strömung, sorgfältig gereinigte Holzkohle,

strenge Fernhaltung von Feuchtigkeit und freiem Sauerstoff — ein so geringer Teil des Schwefels im Schwefeldioxyd in Schwefelkohlenstoff überzuführen ist, während über die Hälfte in Kohlenoxysulfid übergeht, ist an eine technische Verwertung nicht zu denken. Denn Kohlenoxysulfid ist nicht nur wegen seiner Eigenschaft mit Luft gemischt leicht und heftig zu explodieren, seiner Zersetzlichkeit durch Wasser und seines tiefen Kondensationspunktes schwer zu handhaben, sondern auch wertlos, da zurzeit für dieses Gas keine Verwendungsmöglichkeit bekannt ist.

Berlinerblau und Turnbullsblau. V.[1])

Von

Erich Müller.

(Nach Versuchen von **Hans Lauterbach.**)

(Eingegangen am 21. Juni 1922.)

In mehreren Arbeiten über Berlinerblau und Turnbullsblau konnte ich durch indirekte Analyse die empirische Zusammensetzung dieser Körper ermitteln. In den beiden folgenden Kurvenbildern (Fig. 1 und 2) ist noch einmal das Gesamtergebnis meiner Untersuchungen wiedergegeben. Zur Erläuterung derselben sei wiederholt, daß als Abszissen die Mischungsverhältnisse $K_4Feoc : FeCl_3$ bzw. $K_3Feic : FeCl_2$ in den zusammengebrachten Lösungen und als Ordinaten das Verhältnis in den Niederschlägen Fec : Fe (intraradikales zu extraradikalem Eisen) — ausgezogene Linie —, bzw. $Fe^{II} : Fe^{III}$ (zweiwertiges zu dreiwertigem Eisen) — punktierte Linie — benutzt ist. Die Zusammensetzung der innerhalb gewisser Intervalle der Mischungsverhältnisse von mir angenommenen Verbindungen ist jeweils eingeschrieben.

Betrachten wir z. B. an Hand von Fig. 1 die Bildung von Berlinerblau. Wenn zu Ferrichloridlösung Ferrocyankaliumlösung nach und nach zugefügt wird, so fällt bis zu einem Mischungsverhältnis Fec : Fe von etwa 0,75 ein Niederschlag, in dem das Verhältnis Fec : Fe und $Fe^{II} : Fe^{III}$ ebenfalls = 0,75 ist, der deshalb als eine Verbindung Fei_4Feoc_3 angesprochen werden kann. Bis zur Erreichung dieses Mischungsverhältnisses bleibt über dem Niederschlag in Lösung unverändertes $FeCl_3$. Setzt man dann weiter K_4Feoc-Lösung hinzu, so ändert sich die Zusammensetzung des Niederschlages im Sinne der Linie *b c* und die überstehende Lösung ist bis zu einem

[1]) Dies. Journ. [2] **79**, 81; **80**, 153 (1909); **84**, 353 (1911); **90**, 119 (1914); Chem.-Ztg. **26**, 281; **30**, 328.

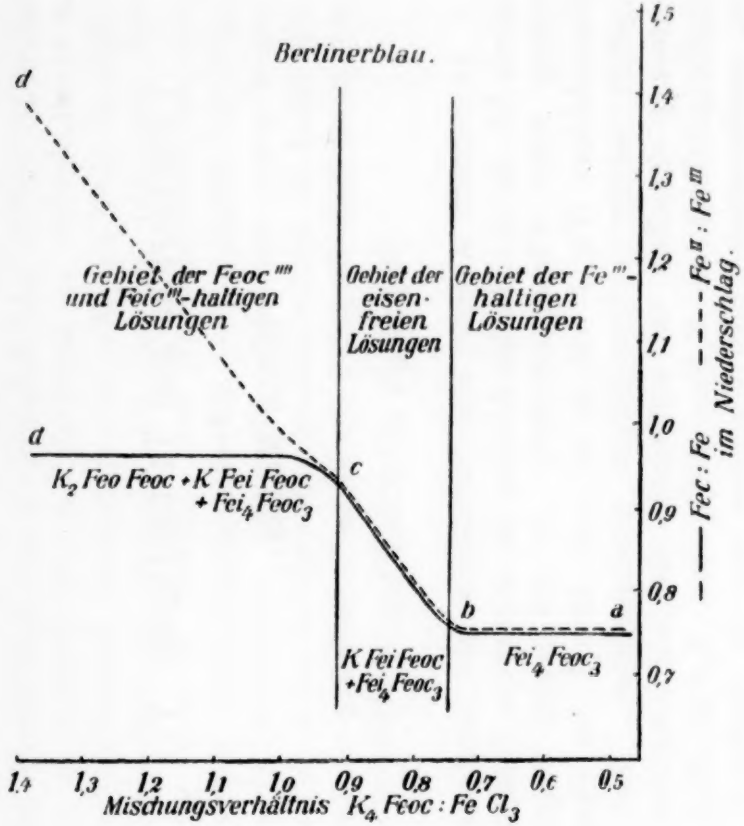

Berlinerblau.
d
Gebiet der Feoc''' und Feic'''-haltigen Lösungen
Gebiet der eisenfreien Lösungen
Gebiet der Fe'''-haltigen Lösungen
d
c
b
a
K2 Feo Feoc + K Fei Feoc + Fei4 Feoc3
K Fei Feoc + Fei4 Feoc3
Fei4 Feoc3
1,5 1,4 1,3 1,2 1,1 1,0 0,9 0,8 0,7
1,4 1,3 1,2 1,1 1,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5
Mischungsverhältnis K4 Feoc : Fe Cl3
Fec : Fe im Niederschlag. ---- Fe'' : Fe'''

Fig. 1.

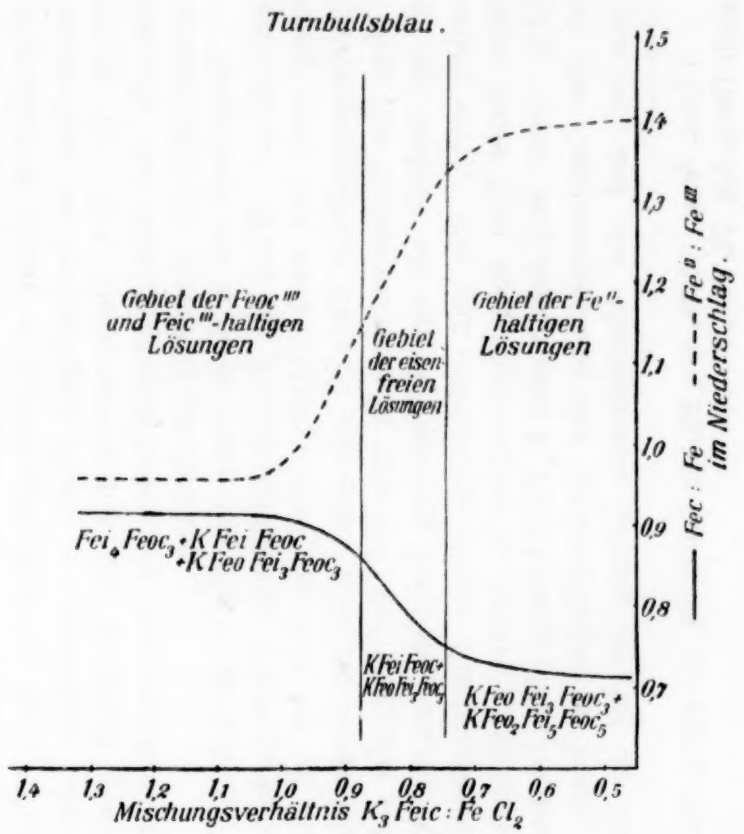

Turnbullsblau.
Gebiet der Feoc''' und Feic'''-haltigen Lösungen
Gebiet der eisenfreien Lösungen
Gebiet der Fe''-haltigen Lösungen
Fei4 Feoc3 + K Fei Feoc + K Feo Fei3 Feoc3
K Fei Feoc + K Feo Fei3 Feoc3
K Feo Fei2 Feoc3 + K Feo2 Fei5 Feoc5
1,5 1,4 1,3 1,2 1,1 1,0 0,9 0,8 0,7
1,4 1,3 1,2 1,1 1,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5
Mischungsverhältnis K3 Feic : Fe Cl2
Fec : Fe im Niederschlag. ---- Fe'' : Fe'''

Fig. 2.

Mischungsverhältnis etwas kleiner als 1 eisenfrei. Es handelt sich nach meiner Auffassung hier darum, daß das zuvor gebildete Fei_4Feoc_3 durch K_4Feoc nach

(1) $$Fei_4Feoc_3 + K_4Feoc = 4\,KFeiFeoc$$

verwandelt wird, und man hat es auf der Strecke $b\,c$ infolgedessen mit Gemischen der beiden festen Stoffe KFeiFeoc und Fei_4Feoc_3 zu tun. Ich hatte die Vermutung ausgesprochen, daß diese eine feste Lösung miteinander bilden, ohne daß meine bisherigen Versuche einen bestimmten Anhalt dafür ergeben hätten. Erfahrungen, die ich in der Zwischenzeit bei der elektrometrischen Bestimmung verschiedener metallischer Bestandteile mit Ferrocyankalium gesammelt hatte, gestatteten, dieser Frage näherzutreten und sie endgültig zu entscheiden.

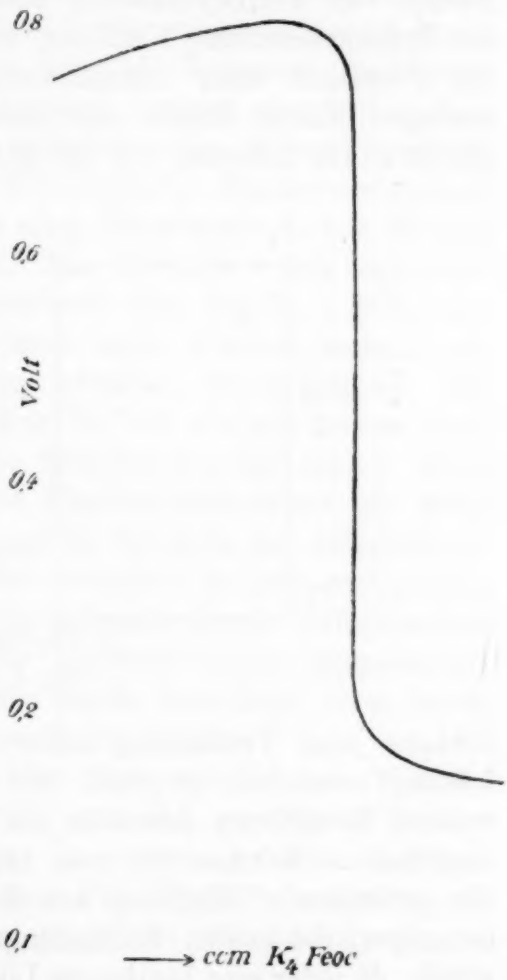


Fig. 3.

Wenn man z. B. eine Zinksalzlösung unter Beigabe von wenig Ferricyankalium mit Ferrocyankaliumlösung nach und nach versetzt und an einer eintauchenden Platinelektrode das Potential gegen eine Normalelektrode dabei verfolgt, so erhält man eine Kurve, wie sie Fig. 3 zeigt.[1]) Das Potential, welches hier von dem Verhältnis $\frac{C_{Feic}}{C_{Feoc}}$ bestimmt ist, ist so lange edel und nahezu konstant, wie das zugefügte K_4Feoc

[1]) E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, Verlag von Th Steinkopff, Dresden, S. 91.

als $K_2Zn_3Feoc_2$ gefällt wird. In dem Augenblick, wo diese Fällung beendet ist, sinkt es so plötzlich auf einen Wert, der dem überschüssigen K_4Feoc entspricht, daß man hieraus den Gehalt an Zink sehr genau ermitteln kann. Analoge Verhältnisse walten beim Blei ob.

Wenn nun aus einer Ferrichloridlösung bei fortgesetztem Zusatz von Ferrocyankalium ausschließlich ein Niederschlag der Zusammensetzung Fei_4Feoc_3 fiele, so müßte die Verfolgung des Potentials einer eintauchenden Platinelektrode zu einer analogen Kurve führen (schematisch in Fig. 4 *a b c d* dargestellt). Da indessen, wie der analytische Befund ergibt, nach

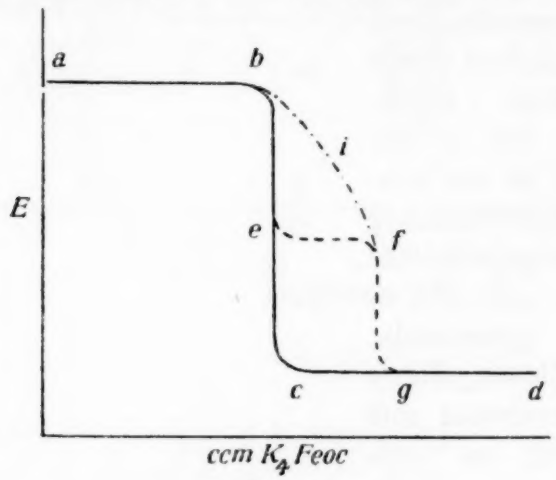


Fig. 4.

Bildung jener Verbindung weiter zugesetztes K_4Feoc nicht in Lösung erscheint, so muß, wie schon oben bemerkt, eine weitere Einwirkung desselben auf zuvor gebildetes Fei_4Feoc_3 stattfinden. Nehmen wir nun an, diese erfolge nach (1) und die entstehende Mischung von KFeiFeoc und Fei_4Feoc_3 sei heterogen, die beiden Verbindungen bildeten zwei Phasen, so würde, da jeder eine bestimmte Löslichkeit bzw. eine bestimmte Feoc-Konzentration zukommt, nach beendigter Fällung des Fei_4Feoc_3 ein weiterer Zusatz von K_4Feoc das Potential plötzlich auf einen Wert abfallen lassen, der dem KFeiFeoc zukommt und der so lange konstant bliebe, bis auch dessen Bildung beendet ist, um dann erst den des überschüssig in Lösung bleibenden K_4Feoc anzunehmen (schematisch in Fig. 4 *a b e f g d* dargestellt).

Wenn aber beide nur eine Phase, eine feste Lösung miteinander in jeglichem Verhältnis bilden, dann ist nach vollendeter Fällung des Fei_4Feoc_3 ein allmählicher Potentialfall zu erwarten (schematisch in Fig. 4 *abifgd* dargestellt).

Wie die Dinge in Wirklichkeit liegen, werden die folgenden Versuche zeigen, bei denen außer der Einwirkung von Ferrocyanid auf Ferrichlorid auch die umgekehrte und ferner die der Turnbullsblaubildung zugrunde liegenden Reaktionen studiert wurden. Zur Verwendung kamen stets 0,1 molare Lösungen. Von der einen befanden sich 10 ccm in einem Titrierbecher, in dem eine Winklersche Platinnetzelektrode stand, die andere wurde aus einer Titrationsbürette in Mengen von 1 ccm einfließen gelassen. Das Potential wurde nach jeder Zugabe gegen die Normalelektrode (Hg, Hg_2Cl_2, n-KCl), mit der die Indikatorelektrode durch einen elektrolytischen, mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllten Stromschlüssel verbunden war, nach Poggendorf in der Ostwaldschen Ausführungsform mit 1000 Ohm Dekadenrheostat (durch einen Bleisammler geschlossen) und Capillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Da es auf die Kenntnis der Absolutwerte hier nicht ankommt, sind die Potentiale in kompensierenden Ohm angegeben. Sie können jederzeit durch Multiplikation mit 0,002 in Volt gegen die Normalelektrode umgerechnet werden. Während der Titration wurde vermittelst eines durch Elektromotor betriebenen Glasrührers gerührt.

Die Resultate gelangen hier nur graphisch zur Wiedergabe. Als Abszissen dienen die ccm der zugefügten Titrierflüssigkeit (oben aufgetragen) bzw. das dadurch bedingte Mischungsverhältnis der Lösungen Fec : Fe (unten aufgetragen), als Ordinaten die Potentiale gegen die Normalelektrode in kompensierenden Ohm.

Um jeweils die so gewonnenen Ergebnisse mit den analytischen Befunden, wie sie in den Fig. 1 und 2 zur Darstellung gelangten, vergleichen zu können, sind stets die Mischungsverhältnisse Fec : Fe in einer Richtung von rechts nach links aufgetragen. Das bedingt es, daß die Anzahl ccm der Titrierflüssigkeit einmal von links nach rechts, ein andermal umgekehrt aufgetragen ist, so daß man den Potentialverlauf bei fortschreitender Titration erkennt, wenn man die Kurven ein-

mal von der einen, das andere Mal von der anderen Richtung, also nach steigendem Zusatz der ccm, verfolgt.

Charakteristisch ist für manche Fälle, daß sich die Potentiale nicht sofort konstant einstellen. Der direkt nach dem Zusatz eines ccm beobachtete Wert zeigt einen Gang, der 10 Minuten lang beobachtet wurde, ehe ein neuer ccm zugefügt wurde. Die graphische Darstellung ist in solchen Fällen in zwei Formen gegeben. Einmal (spezieller Verlauf) ist bei jedem ccm der Wert vor und nach Zusatz angegeben. Der erstere ist gleichzeitig das nach 10 Minuten sich einstellende Potential nach dem voraufgehenden Zusatz. Die Potentialänderungen zwischen je zwei Zusätzen ist dann durch die Verbindungslinie zu erkennen. Ein andermal (allgemeiner Verlauf) sind nur die nach jedem Zusatz sich nach 10 Minuten einstellenden Werte benutzt.

I.

0,1 mol. $FeCl_3$ mit 0,1 mol. K_4Feoc titriert. Temperatur 18°. Fig. 5 und 6.

Kurve 1: 10 ccm $FeCl_3$ unverdünnt.

Kurve 2: 10 ccm $FeCl_3$ mit 100 ccm H_2O verdünnt.

Aus dem speziellen Verlauf, Fig. 5, ersieht man zunächst, daß bei jedem Zusatz von neuem K_4Feoc das Potential abstürzt, um allmählich wieder zu steigen. Der Grund wurde zuerst darin gesucht, daß das Eisenchlorid zum Teil hydrolytisch gespalten ist. Durch K_4Feoc könnte dann zunächst Fe''' entfernt werden, wodurch das Potential unedler wird. Danach würde das gestörte hydrolytische Gleichgewicht sich wieder einstellen und die Fe'''-Konzentration erhöhen bzw. das Potential veredeln; denn ob wir das Potential von dem Verhältnis $\frac{C_{Feic'''}}{C_{Feoc''''}}$ oder $\frac{C_{Fe'''}}{C_{Fe''}}$ bestimmt ansehen, ist gleichgültig, da in der Lösung immer das umkehrbare Gleichgewicht

$$Fe''' + Feoc''' \rightleftharpoons Fe'' + Feic''' \tag{2}$$

besteht, für welches gilt

$$\frac{C_{Fe'''}}{C_{Fe''}} = k \cdot \frac{C_{Feic'''}}{C_{Feoc''''}}. \tag{3}$$

Eine Wiederholung der Versuche bei Gegenwart von Salzsäure zeigte indessen wenig veränderte Verhältnisse. Es ist deshalb

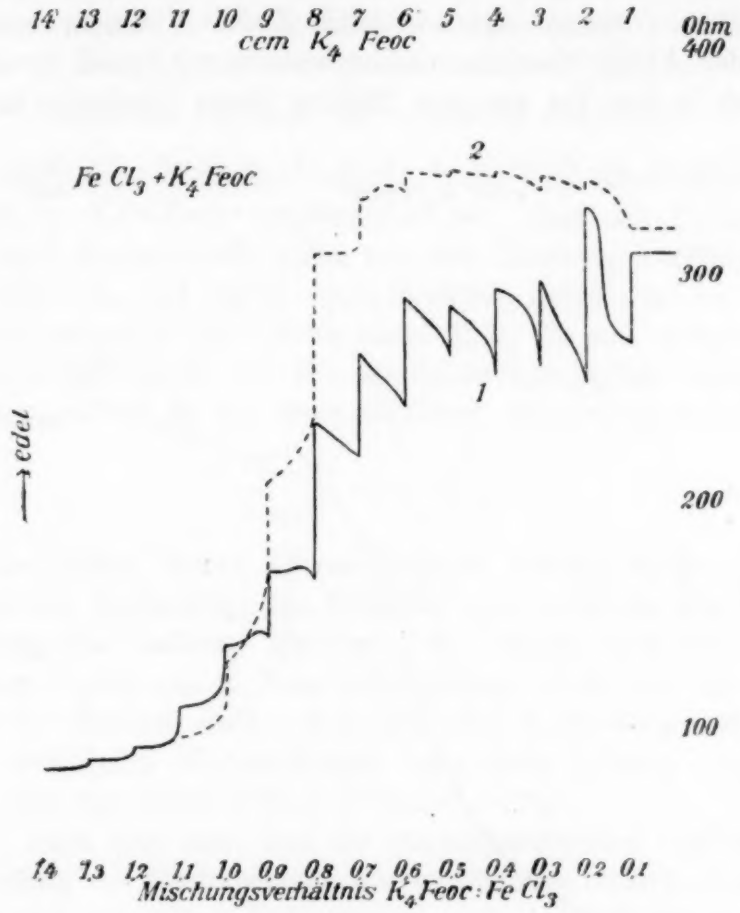


Fig. 5.

wahrscheinlicher, daß beim Einfließen von K_4Feoc, wenn an der Einflußstelle die Lösung an Fe''' verarmt, nach

(4) $$FeCl_3 + K_4Feoc = KFeiFeoc + 3KCl$$

KFeiFeoc gebildet wird, welches dann wieder nach

(5) $$3\,KFeiFeoc + FeCl_3 = Fei_4Feoc_3 + 3\,KCl$$

reagiert. Denn wie aus dem weiteren allgemeinen Kurvenverlauf, Fig. 6, hervorgeht, bedingt die Gegenwart von KFeiFeoc eine höhere $Feoc''''$-Konzentration und daher ein unedleres Potential.

Aus dem allgemeinen Kurvenverlauf, Fig. 6, geht nun jedenfalls hervor, daß zwar in der Gegend von 0,7 Volt ein verstärktes Umbiegen der Potentiallinie erfolgt, keinesfalls aber ein jäher Potentialsturz wie beim Zink. Vielmehr erstreckt sich der Abfall über das Gebiet zwischen 0,7 und 1, so daß es sich in der Tat um eine Bildung fester Lösungen handeln

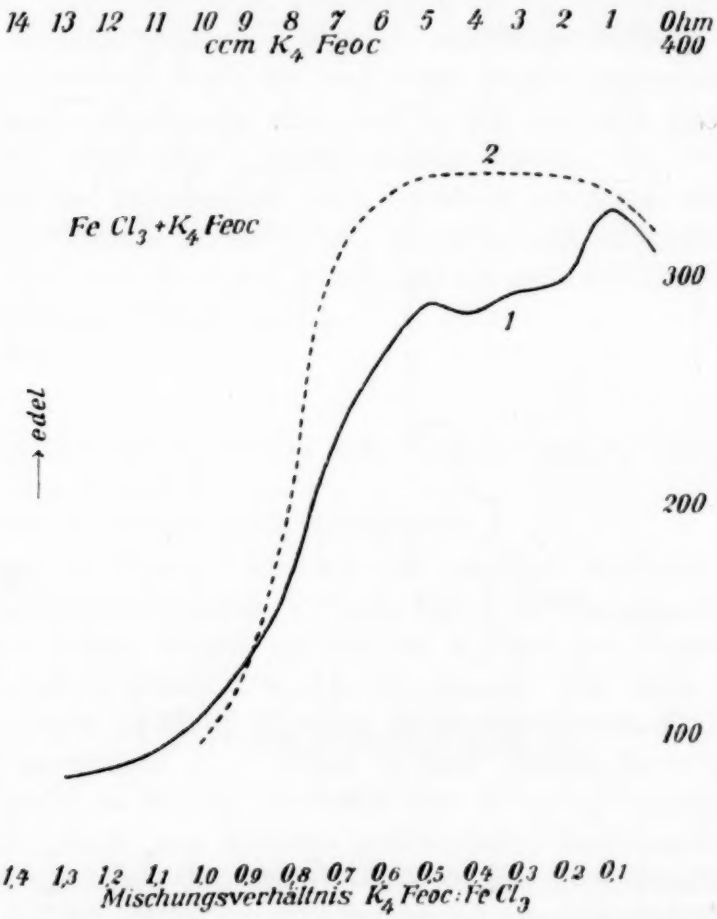


Fig. 6.

muß. Bei einem tropfenweisen Zusatz der K_4Feoc-Lösung ließ sich denn auch auf dieser Strecke der Kurve kein ausgeprägtes Maximum der Richtungskoeffizienten finden.

Wenn nun nach Überschreitung des Mischungsverhältnisses von etwa 1,0 alle Fei_4Feoc_3 in KFeiFeoc umgewandelt ist, so bleibt bei weiterem Zusatz von K_4Feoc dieses in Lösung unverändert. Man sollte infolgedessen denken, daß dann auch

dieses das Potential bestimmt und die Kurve in eine nahezu horizontale überginge. Daß dieses nicht zutrifft, erklärt sich aus den analytischen Befunden, daß von diesem Moment ab, bzw. schon etwas vorher in Lösung neben Feoc'''' auch Feic''' auftritt als Folge der nunmehr einsetzenden Reaktion:

(6) $$KFeiFeoc + K_4Feoc \rightleftharpoons K_2FeoFeoc + K_3Feic.$$

Indem diese Reaktion beginnt, noch ehe alles Fei_4Feoc_3 nach (5) in KFeiFeoc umgewandelt ist, biegt die Potentialkurve nach ihrem Abfall schon vor dem Mischungsverhältnis 1 nach links um, und indem diese Reaktion umkehrbar ist, geht sie nicht scharf in eine Horizontale über, da mit steigendem K_4Feoc-Gehalt auch die Konzentration an K_3Feic ansteigt. Immerhin müßte, da für diese Reaktion im Gleichgewicht gilt

(7) $$\frac{C_{Feic'''}}{C_{Feoc''''}} = c \cdot C_{K^\cdot},$$

wenn die beiden festen Körper isolierte Phasen wären, nach Bildung von $K_2FeoFeoc$ das Potential nur noch von der Konzentration des Kaliums abhängt. Es könnte also bei fortgesetztem Zusatz von K_4Feoc nicht sinken. Daß dies der Fall ist, ist ein Zeichen dafür, daß auch das $K_2FeoFeoc$ mit den vorher gebildeten Niederschlägen eine feste Lösung eingeht, wie es von mir schon früher vermutet wurde.

Es zeigt sich also, daß die potentiometrische Verfolgung der Bildung des Berlinerblaus meine früheren Untersuchungen und daraus gezogenen Folgerungen nach jeder Richtung hin bestätigt.

II.

0,1 mol. K_4Feoc mit 0,1 mol. $FeCl_3$ titriert. Fig. 7.

Kurve 1: 10 ccm K_4Feoc unverdünnt bei 18°.
Kurve 2: 10 ccm K_4Feoc mit 100 ccm H_2O verdünnt bei 18°.
Kurve 3: 10 ccm K_4Feoc mit 100 ccm H_2O verdünnt bei 70°.

Die Einstellung der Potentiale ist hier recht schnell, deshalb ist nur der allgemeine Kurvenverlauf gegeben. Derselbe ist fast genau die Umkehr desjenigen bei der Titration von $FeCl_3$ mit K_4Feoc, wenigstens bei der Temperatur von 18°, Kurve 1 und 2. Bei 70°, Kurve 3, dagegen ist die Kurve er-

heblich nach links gerückt. Sie biegt schon bei dem Mischungsverhältnis 1,4 nach oben. Es ist möglich, daß bei höherer Temperatur das Gleichgewicht

(6) $KFeiFeoc + K_4Feoc \rightleftharpoons K_2FeoFeoc + K_3Feic$

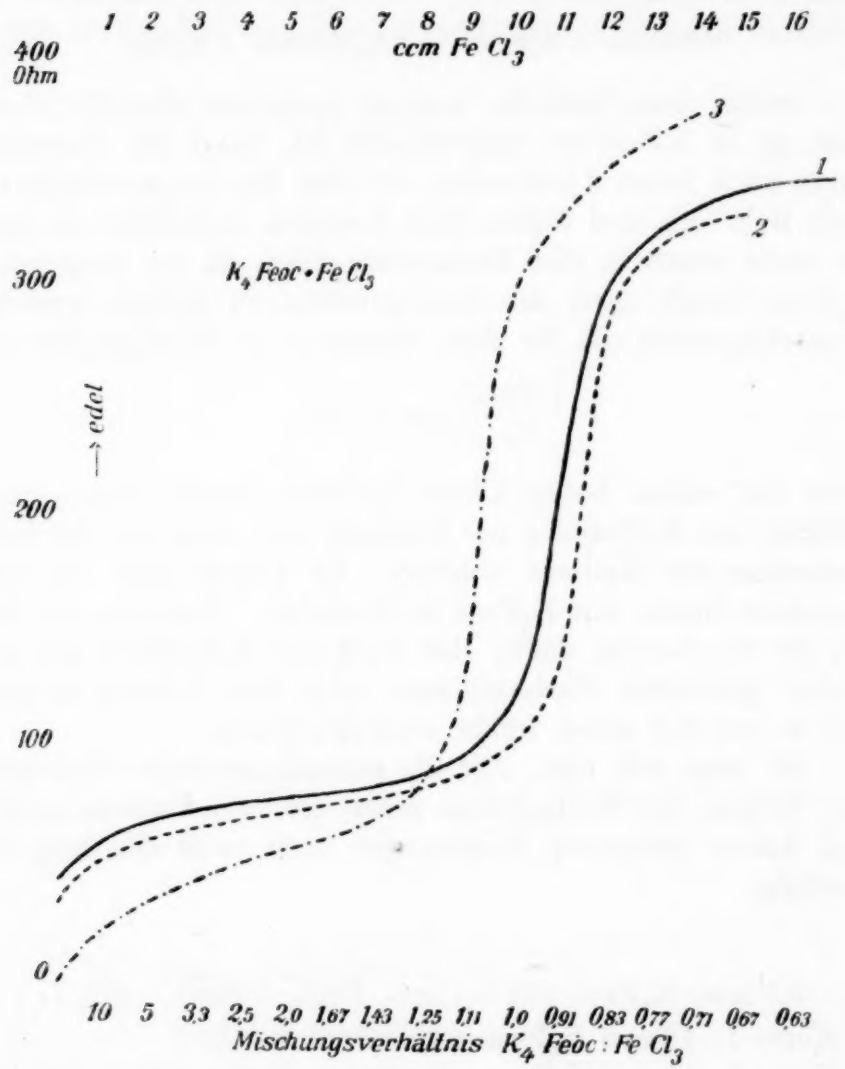


Fig. 7.

wesentlich nach rechts verschoben ist. Es müßten dann bei einem Mischungsverhältnis 1 sich erhebliche Mengen K_3Feic über dem Niederschlag finden. Da indessen analytische Untersuchungen der bei solchen höheren Temperaturen gebildeten Niederschläge nicht vorliegen, so läßt sich zurzeit nichts Be-

stimmtes aussagen. Jedenfalls ist es höchst merkwürdig, daß im Gegensatz hierzu bei der Titration von $FeCl_3$ mit K_4Feoc die bei 18° und 70° erhaltenen Kurven sehr wenig voneinander abweichen, weshalb die für 70° nicht mitgeteilt ist.

Der Grund ist wohl darin zu erblicken, daß sich beim Versetzen von $FeCl_3$ mit K_4Feoc, wie aus der andauernden Potentialänderung nach jedem Zusatz zu schließen ist, die Gleichgewichte nur langsam einstellen, und daß die gewählte Wartezeit von 10 Minuten nicht genügte zur Ausbildung des endgültigen Gleichgewichtes.

III.

0,1 mol. $FeCl_2$ mit 0,1 mol. K_3Feic titriert. Temperatur 18°. Fig. 8.

Kurve 1: 10 ccm $FeCl_2$ unverdünnt.

Kurve 2: 10 ccm $FeCl_2$ mit 100 ccm H_2O verdünnt.

IV.

0,1 mol. K_3Feic mit 0,1 mol. $FeCl_2$ titriert. Temperatur 18°. Fig. 9.

Kurve 1: 10 ccm K_3Feic unverdünnt.

Kurve 2: 10 ccm K_3Feic mit 100 ccm H_2O verdünnt.

Die Titration wurde unter Ausschluß der Luft durch eingeleitete Kohlensäure vorgenommen. Die beiden Fig. 8 und 9 decken sich ungefähr. Bei der Titration von $FeCl_2$ mit K_3Feic beobachtet man zuerst ein schnelles, dann ein langsameres Unedlerwerden des Potentials trotz Zusatz eines Oxydationsmittels. Würde einfach das $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Feic^{\prime\prime\prime}$ einen schwer löslichen Niederschlag Feo_3Feic_2 geben, so müßte unbedingt mit steigendem Feic-Zusatz eine Potentialveredlung eintreten. Der Verlauf der Kurve scheint einen Beweis dafür abzugeben, daß das zugefügte $Feic^{\prime\prime\prime}$ mit $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ und $Fei^{\cdot\cdot\cdot}$ reagiert, welche letzteren sich fällen, wobei gleichzeitig die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, die in der verwendeten Ferrosalzlösung vorhanden sind und deren Potential mitbestimmen, sehr weitgehend entfernt werden. Zwischen dem Mischungsverhältnis 0,7—0,9 ist ein deutlicher Knick zu verzeichnen. Das ist das Intervall, in dem nach dem analytischen Befund die Lösung über dem gebildeten Niederschlag eisenfrei ist.

Aus den analytischen Daten schloß ich früher, daß bis zum Mischungsverhältnis 0,7 eine Verbindung der Zusammensetzung $KFeo_2Fei_5Feoc_5$ fällt, die dann durch weiteres K_3Feic in $KFeoFei_3Feo_3$ übergeführt wird. Daß beide, wie angenommen, eine feste Lösung bilden, folgt aus dem völlig

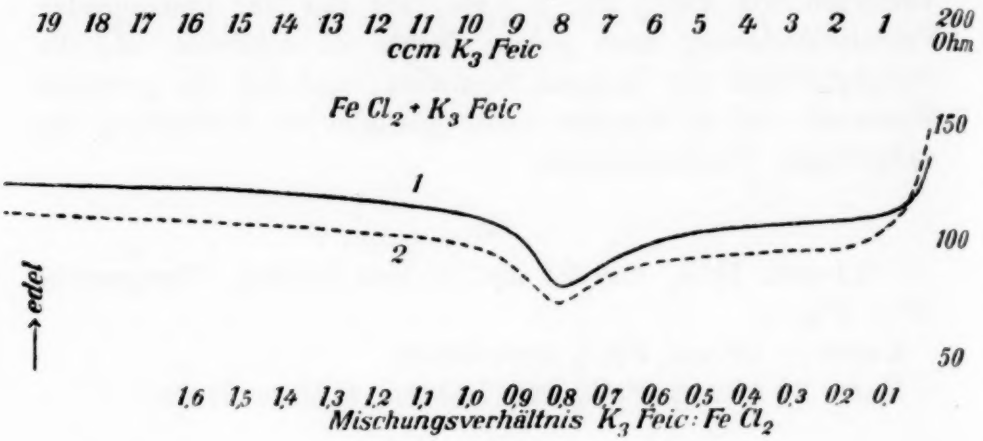


Fig. 8.

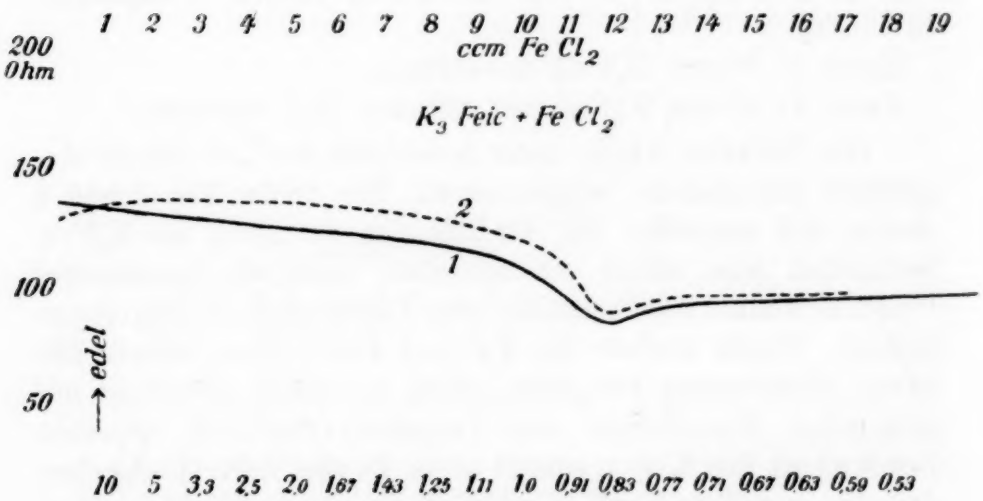


Fig. 9.

stetigen Verlauf der Kurve. Beim Mischungsverhältnis 0,75 ist diese Umwandlung vollzogen. In dieser Gegend biegt die Kurve nach oben zu edleren Werten um. Weiter zugesetztes K_3Feic erscheint aber nicht in Lösung, weil es nach

(8) $$KFeoFei_3Feoc_3 + K_3Feic = 4\,KFeiFeoc$$

auf den zuvor gebildeten Niederschlag einwirkt. Daß nun die Potentialkurve eine Wendung, aber keinen scharfen Sprung aufweist, ist wieder ein sicheres Zeichen, daß es sich um feste Lösungen handelt. Das Umbiegen zu edleren Werten rührt offenbar daher, daß beim Einsetzen der Reaktion (8) das Verhältnis $Fe^{III}:Fe^{II}$ im Niederschlag von 0,75 auf 1,0 ansteigt, und daß dieses Verhältnis, da kein überschüssiges Eisen in Lösung ist, auch das potentialbestimmende Verhältnis $Fe^{III}:Fe^{II}$ in Lösung reguliert. Bei Mischungsverhältnissen $>0{,}9$ tritt dann neben unverändertem Feic‴ auch Feoc‴ in Lösung auf, herrührend von der Reaktion

(9) $$4\,KFeiFeoc = Fei_4Feoc_3 + K_4Feoc$$

bzw.

(10) $$KFeoFei_3Feoc_3 + K_3Feic = Fei_4Feoc_3 + K_4Feoc.$$

Dies erfolgt, bevor noch (8) beendet ist, so daß es sich wegen der Umkehrbarkeit um Gemische von drei Körpern handelt. Der gesamte Kurvenverlauf bestätigt auch hier beim Turnbullsblau aufs beste die analytischen Daten in Fig. 2 und die daraus gezogenen Schlüsse, insonderheit den, daß man beim Turnbullsblau strenggenommen bei keinem Mischungsverhältnis einen Körper konstanter Zusammensetzung annehmen kann.

Der Umstand, daß sowohl beim Vermischen von $FeCl_3$ mit K_4Feoc wie auch von $FeCl_2$ mit K_3Feic die entstehenden Verbindungen verschiedener Zusammensetzung sich stets fest ineinander lösen, bringt es mit sich, daß eine elektrometrische Bestimmung weder von Ferroeisen mit Ferricyanid, noch von Ferrieisen mit Ferrocyanid durchführbar ist.

V.

Berlinerblau und Turnbullsblau beim Mischungsverhältnis 1 der Komponenten.

Nach der von mir vertretenen Auffassung besteht der als unlösliches Berlinerblau bis zum Mischungsverhältnis $Fec:Fe = 0{,}75$ aus überschüssiger $FeCl_3$-Lösung durch K_4Feoc gefällte Niederschlag aus Fei_4Feoc_3, das durch weiteres K_4Feoc in KFeicFeoc umgewandelt wird. Der reine Stoff KFeiFeoc wird nun allerdings auch bei einem Mischungsverhältnis 1 : 1, bei dem er entstehen könnte, nicht erhalten, da einmal die Umwandlung

(1) $$Fei_4Feoc_3 + K_4Feoc \rightleftharpoons 4\,KFeiFeoc$$

im letzten Teil ihres Verlaufes meßbar umkehrbar wird und ferner schon kurz vor dem Mischungsverhältnis 1,0 die weitere Umwandlung nach

(6) $$KFeiFeoc + K_4Feoc = K_2FeoFeoc + K_3Feic$$

eintritt, so daß bei diesem Mischungsverhältnis selbst in der Hauptsache wohl der Körper KFeiFeoc vorhanden ist, jedoch neben geringen Mengen $K_2FeoFeoc$ und Fei_4Feoc_3 in fester Lösung.

Beim Turnbullsblau wird aus der beim Mischungsverhältnis 0,75 entstehenden Verbindung $KFeoFei_3Feoc_3$ durch weiteres Zufügen von K_3Feic nach

(8) $$KFeoFei_3Feoc_3 + K_3Feic = 4\,KFeiFeoc$$

ebenfalls KFeiFeoc gebildet. Jedoch auch hier erhält man nicht den reinen Körper, obgleich er beim Mischungsverhältnis 1,0 gebildet werden könnte und auch in der Hauptsache vorliegt, sondern er ist vermischt in fester Lösung mit $KFeoFei_3Feoc_3$ und Fei_4Feoc_3, welch letzteres nach

(10) $$KFeoFei_3Feoc_3 + K_3Feic = Fei_4Feoc_3 + K_3Feic$$

entsteht.

Nun kann man, wenn man die in verhältnismäßig geringem Umfange stattfindenden Vorgänge außer Betracht läßt, die Niederschlagsbildung beim Berlinerblau und Turnbullsblau beim Mischungsverhältnis 1,0 durch folgende Gleichungen darstellen:

(11) $$FeCl_3 + K_4Feoc = KFeiFeoc + 3\,KCl$$

und

(12) $$FeCl_3 + K_3Feic = KFeiFeoc + 2\,KCl.$$

Benutzt man nun bei der Turnbullsblaubildung eine Ferricyanidlösung, die pro Mol noch 1 Mol KCl enthält, so daß man schreiben kann:

(12a) $$FeCl_2 + K_3Feic + KCl = KFeiFeoc + 3\,KCl,$$

so würde für beide Reaktionen völlige Identität vorhanden sein, wenn man im letzten Falle annimmt, daß sich primär folgende Umwandlung vollzieht:

$$FeCl_2 + K_3Feic + KCl = FeCl_3 + K_4Feoc.$$

Äquimolare Lösungen von $FeCl_3$ und K_4Feoc einerseits und von $FeCl_2$ und $K_3Feic + KCl$ andererseits gemischt, müßten zu genau dem gleichen Endzustand führen, der auch durch ein gleiches Potential gekennzeichnet sein müßte.

In Fig. 10 finden sich die Resultate von vier elektrometrischen Bestimmungen:

Kurve 1: $FeCl_3$ mit K_4Feoc titriert.
Kurve 2: $FeCl_2$ mit K_3Feic + KCl titriert.
Kurve 3: K_4Feoc mit $FeCl_3$ titriert.
Kurve 4: K_3Feic + KCl mit $FeCl_2$ titriert.

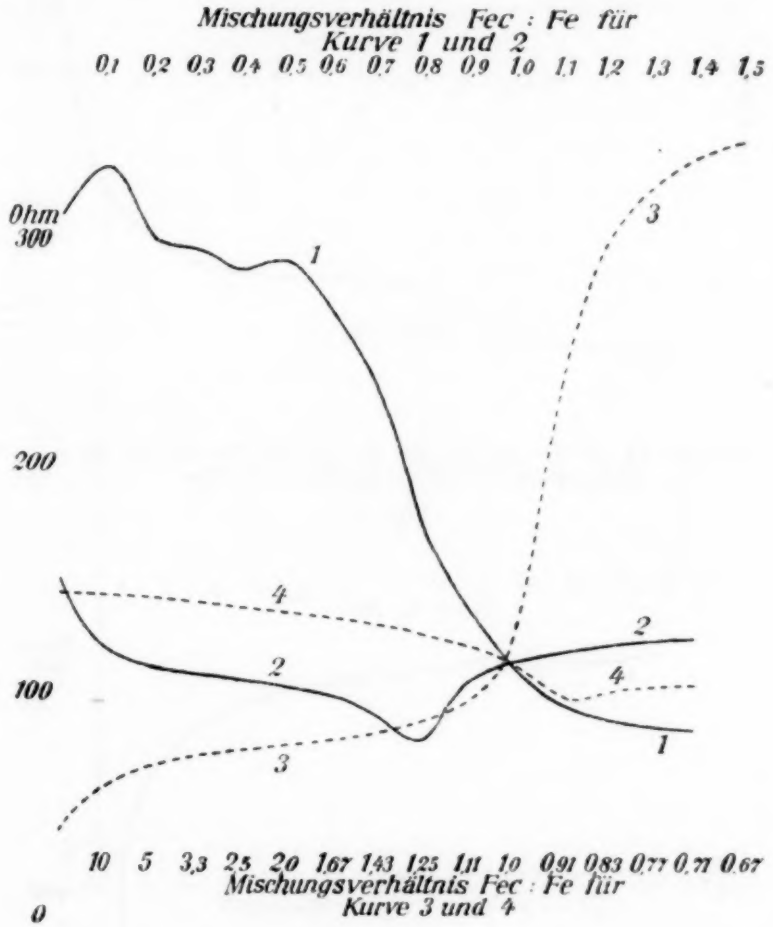


Fig. 10.

Sämtliche Lösungen 0,1 mol. Man sieht hier deutlich, daß sich alle 4 Kurven beim Mischungsverhältnis 1 schneiden und es ist hiernach einwandfrei bewiesen, daß die bei solchem Mischungsverhältnis gebildeten Berlinerblau und Turnbullsblau nicht nur eine empirisch gleiche Zusammensetzung besitzen, sondern in jeder Beziehung identisch sind.

VI.

Es wurde schließlich noch versucht, auf dem bisher beschrittenen Wege einen Aufschluß über die beim Mischen von

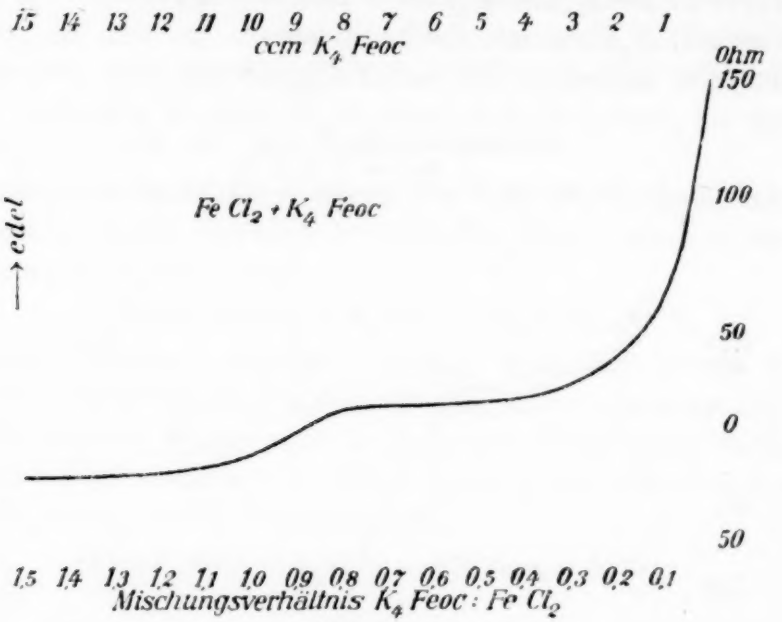


Fig. 11.

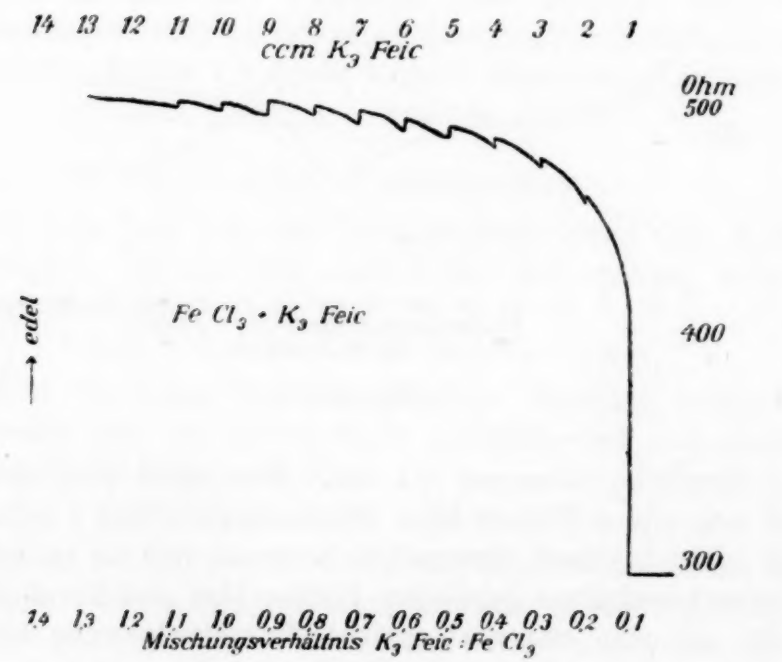


Fig. 12.

Ferrosalz und Ferrocyanid[1]) bzw. von Ferrisalz und Ferricyanid sich abspielenden Vorgänge einen Aufschluß zu bekommen. Die Fig. 11—13 beziehen sich auf diesbezügliche Versuche. Für die Bildung von Ferroferrocyaniden bestimmter

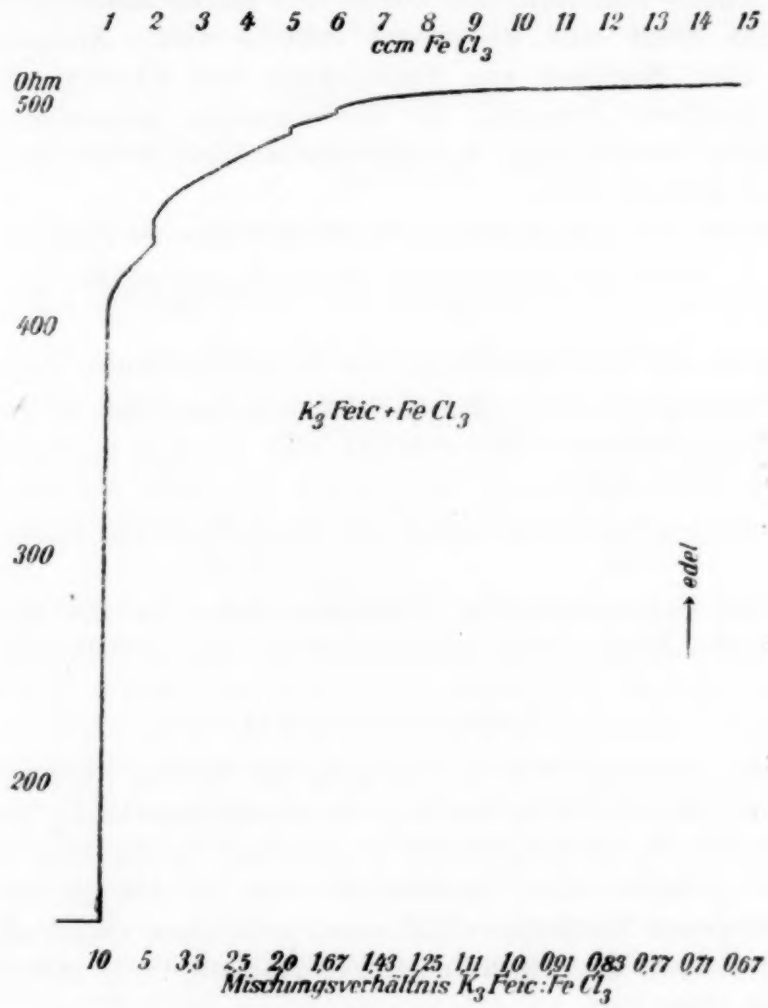


Fig. 13.

Zusammensetzung gibt Fig. 11 keinen Anhalt. Daß Ferri-Ion und Ferricyan-Ion zu einer undissoziierten Verbindung zusammentreten, welche im kolloiden Zustand die Braunfärbung der Lösung bedingt, kann man Fig. 12 und 13 nicht entnehmen.

[1]) E. Müller u. W. Treadwell, dies. Journ. 80, 171 (1909).

Sehr merkwürdig ist es, daß eine Ferrichloridlösung, der Ferricyanid beigemischt ist, ein außerordentlich edles Potential annimmt, das weit edler ist, als dasjenige der benutzten Lösungen von Ferrichlorid sowohl wie von Ferricyanid. Man muß hieraus schließen, daß durch eine solche Mischung zweiwertiges Eisen sehr weitgehend entfernt wird. Andererseits zeigt eine Mischung von Ferrochlorid und Ferrocyanid ein weit unedleres Potential, als die einzelnen komponierenden Lösungen, woraus folgt, daß hier dreiwertiges Eisen sehr weitgehend entfernt wird.

Stellt man sich beispielsweise ein galvanisches Element her:

$$\begin{matrix} \text{Pt/10 ccm Ferrochlorid} & - & \text{10 ccm Ferrichlorid/Pt,} \\ +149 & & +295 \end{matrix}$$

so haben die Einzelpotentiale die beigeschriebenen Werte in kompensierenden Ohm, die elektromotorische Kraft ist mithin 146 kompensierende Ohm = 0,292 Volt.

In einer Kette:

$$\begin{matrix} \text{Pt/10 ccm } FeCl_2 + \text{4 ccm } K_4Feoc & - & \text{10 ccm } FeCl_3 + \text{4 ccm } K_3Feic\text{/Pt} \\ +10 & & +491 \end{matrix}$$

mit den beigeschriebenen Einzelpotentialen ist die elektromotorische Kraft = 481 kompensierende Ohm = 0,96 Volt.

Zusammenfassung.

Die potentiometrische Verfolgung der Bildung von Berlinerblau und Turnbullsblau bestätigt die Zusammensetzung, die ich früher auf Grund analytischer Daten über die Struktur dieser Körper geäußert habe, insonderheit lehrt sie, daß die bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen gebildeten verschiedenen Verbindungen die Eigentümlichkeit besitzen, sich ineinander fest zu lösen.

Dresden, Juni 1922.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

Emil Heuser.

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 29. Juli 1922.)

III. Reinheitsgrad des Xylans aus Strohzellstoff.

Von **Emil Heuser** und **Maria Braden.**

Für die Bestimmung von Methylfurfurol im Furfurolphloroglucid bedient man sich der von Tollens und Ellet[1]) angegebenen Methode, wonach das Phloroglucid mit Alkohol extrahiert wird; hierin löst sich nur das Methylfurfurolphloroglucid.

Andererseits kann mittels Jodwasserstoffsäure ein Gehalt an Methoxyl, d. h. also an Sauerstoff gebundenes Methyl bestimmt werden; an Kohlenstoff gebundenes Methyl, wie wir es im Methylfurfurol und im Methylxylan haben, bleibt in diesem Falle unangegriffen.

Geht man zur Darstellung von Xylan von ligninhaltigen Rohstoffen aus, wie Stroh, Holz und dergl., so enthält das Rohxylan stets kleinere oder größere Mengen Lignin. Dieses selbst ist u. a. durch seinen Methoxylgehalt charakterisiert. Äußerlich ist dem Rohxylan ein Ligningehalt, etwa durch die Färbung, oft nicht anzusehen, weshalb ein Nachweis und eine Bestimmung erwünscht sind. Die Grundlage hierfür ergibt sich aus dem verschiedenen Verhalten der Methylgruppen gegen Jodwasserstoffsäure. Mit anderen Worten: Man kann den Ligningehalt eines rohen Xylanpräparates, auch wenn es Methylxylan enthält, mittels Jodwasserstoffsäure bestimmen. Den Gehalt an Methylxylan aber bestimmt man in einer besonderen Probe nach Tollens und Ellet.

[1]) Tollens u. Ellet, Journ. f. Landw. 53, 13 (1905).

Folgende Versuche bestätigen diese Überlegung:

1. Rhamnose, eine Methylpentose, ergab, in üblicher Weise mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel und Stritar erhitzt, keinen Jodsilberniederschlag, also kein Jodmethyl.

2. Reines ligninfreies Xylan ergab bei derselben Behandlung ebenfalls keinen Jodsilberniederschlag. Die Silbernitratlösung wurde durch Phloroglucinlösung ersetzt; diese blieb klar, ein Zeichen, daß bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel und Stritar auch kein Furfurol gebildet wird.

3. Ligninfreies Xylan wurde mit etwas Lignin (nach Willstätter und Zechmeister mittels überkonzentrierter Salzsäure aus Fichtenholz gewonnen[1]) vermischt; die Mischung wurde der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure nach Zeisel und Stritar in dem von diesen angegebenen Apparat unterworfen. Um auf alle Fälle etwa gebildetes Furfurol aus der Silberlösung fernzuhalten, wurde das für die Phosphoraufschlämmung bestimmte Gefäß des Apparates mit 5 ccm einer Natriumbisulfitlösung von 40° Bé beschickt. Wir fanden diejenige Menge Methoxyl, welche der beigemischten Ligninmenge entspricht:

I. 0,1879 g Lignin + 0,1315 g Xylan gaben 0,1884 g AgJ = 13,23% CH_3O, berechnet auf das beigemengte Lignin.

II. 0,1650 g Lignin + 0,1576 g Xylan gaben 0,1630 g AgJ = 13,04% CH_3O, berechnet auf das beigemengte Lignin.

Der Methoxylgehalt des Lignins selbst wurde ebenfalls nach Zeisel und Stritar bestimmt:

I. 0,3000 g Lignin gaben 0,3016 g AgJ = 13,33% CH_3O.

II. 0,2994 g Lignin gaben 0,3024 g AgJ = 13,27% CH_3O.

4. Ligninhaltiges Xylan (dargestellt aus Stroh) wurde der Methoxylbestimmung nach Zeisel und Stritar unterworfen.

I. 0,3064 g Xylan gaben 0,0304 g AgJ = 1,30% CH_3O.

II. 0,3006 g Xylan gaben 0,0274 g AgJ = 1,32% CH_3O.

Aus den Versuchen geht hervor, daß man den Ligningehalt von Rohxylan auf diese Weise mit Sicherheit nach-

[1]) Heuser u. Wenzel, „Papierfabrikant" 1921, S. 1177.

weisen kann. Auch eine annähernde Schätzung der Menge erlaubt die Methoxylbestimmung: Legt man den Methoxylgehalt des Lignins, wie es im Stroh vorkommt, zugrunde, so ergibt sich durch Vergleich der Methoxylzahlen des Strohlignins und des ligninhaltigen Xylans ein Anhaltspunkt für die im Xylan enthaltene Ligninmenge; allerdings aber auch nur ein Anhaltspunkt, denn der Methoxylwert des Strohlignins läßt sich auch nur schätzen, da einerseits eine Bestimmung im Stroh eine Umrechnung, die mit Fehlern behaftet ist, erfordert, andererseits eine direkte Bestimmung des aus dem Stroh isolierten Lignins zu wenig Methoxyl ergibt, denn das Verfahren der Isolierung des Lignins ist mit Verlust an Methoxyl verbunden (Heuser und Wenzel, a. a. O.).

Bei Versuch 2 verwendeten wir ein Präparat, wie wir es nach der modifizierten Salkowskischen Methode dargestellt hatten. Diese Methode haben wir früher beschrieben.[1]) Das reine Xylan enthält also kein Lignin mehr oder andere Verunreinigungen, welche Methoxyl abspalten.

Daß dieses Präparat aber auch kein Methylpentosan enthält, stellten wir durch Behandlung des rohen Furfurolphloroglucids mit Alkohol nach Tollens und Ellet fest.

Die aus verschiedenen Furfuroldestillationen gewonnenen getrockneten und abgewogenen Phloroglucide wurden mit 15 bis 20 ccm 96 prozentigem Alkohol übergossen und bei 60° 10 Minuten erhitzt.[2]) Darauf wurde abgesaugt; diese Behandlungsweise wiederholten wir dreimal und trockneten die so behandelten Niederschläge dann bei 100°. Wir fanden so aber nur Gewichtsdifferenzen von 0,0010 bis 0,0004 g. Tollens und Ellet fanden für Phloroglucide aus reinem Furfurol bei Phloroglucidmengen, die den unsrigen entsprechen, Differenzen bis zu 0,0018 g.

Bei dieser Gelegenheit machen wir noch einige Mitteilungen zur Darstellung von Xylan.

Wir versuchten die kostspielige Anwendung der Fehling-

---

[1]) E. Heuser, R. Braden u. E. Kürschner, dies. Journ. [2] **103**, 69 (1921).

[2]) Die Goochtiegel, welche das Phloroglucid enthalten, befanden sich in Bechergläsern und wurden hierin mit Alkohol übergossen. Die Bechergläser wurden dann auf dem Wasserbade erwärmt.

schen Lösung, wie sie von Salkowski empfohlen wurde und mit der wir bisher sehr gute Ergebnisse erzielten, zu umgehen und griffen auf das alte, von E. Schulze[1]) angewendete Verfahren zurück, wonach das Xylan aus seiner natronalkalischen Lösung nur mit Alkohol und Salzsäure ausgefällt wird. Schulze gibt an, daß sein Produkt, nach diesem Verfahren gewonnen, nur 0,6% Asche enthielt; die Elementaranalyse gab annähernd die für $C_5H_8O_4$ berechneten Werte: C = 45,45 und H = 6,06. Wir erhielten nach diesem Verfahren Xylanpräparate mit wesentlich größerem Aschengehalt, bis zu 6%.

Diese Menge kann aber verringert werden, wenn man die natronalkalische Xylanlösung (aus gebleichtem Strohzellstoff erhalten) mit dem gleichen Volumen 96 prozent. Alkohol versetzt, wobei das Xylan (offenbar in Form seines Natriumsalzes) ausfällt, und nun gasförmige Salzsäure einleitet, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist. Das Xylan wird abfiltriert und die Säure durch Auswaschen mit 50 prozent. Alkohol entfernt.

Hinterläßt das auf diese Weise gewonnene Xylan noch Aschenmengen über 2%, so kann man diese weiter durch Dialyse, wie wir sie früher anwendeten und beschrieben haben, verringern. Durch achttägige Dialyse ging die Aschenmenge im vorliegenden Falle auf 0,94% zurück.

Die Ausbeute an Xylan betrug, auf 100 g angewandten Strohzellstoff berechnet, 21 g lufttrocken = 19 g abs. trocken = 19%. Sie entspricht also annähernd der Ausbeute, die wir unter Anwendung von Fehlingscher Lösung erhielten.

Abgesehen von dem größeren Aschengehalt, scheint das Produkt aber auch sonst nicht so rein erhalten zu werden wie nach der Salkowskischen Methode mit Hilfe von Fehlingscher Lösung. Denn der Xylangehalt unserer Präparate, wobei wir das Furfurol aus einer Lösung des Xylans in kalter 4 prozentiger Natronlauge abspalteten[2]), betrug nur 93,80%.

I. 0,2088 g Xylan gaben 0,2387 g Phloroglucid = 0,1962 g Xylan = 93,97%.

II. 0,2088 g Xylan gaben 0,2384 g Phloroglucid = 0,1954 g Xylan = 93,58%. Mittel: 93,80%.

---

[1]) E. Schulze, Zur Chemie der pflanzl. Zellmembran: Hoppe-Seylers Z. f. physiolog. Chemie 16, 403 (1892).

[2]) Heuser, Braden u. Kürschner, a. a. O.

Bei der Anwendung von Calciumchlorid als Fällungsmittel des Xylans aus natronalkalischer Lösung erzielt man zwar ganz gute Ausbeuten, jedoch enthält das Produkt außerordentlich viel Salze, die auch durch verschiedene Reinigungsmethoden nur schwer bis auf geringe Mengen zu entfernen sind.

Wir verfuhren wie folgt:

Von 1 Liter natronalkalischer Xylanlösung (aus 50 g gebleichtem Strohzellstoff) neutralisierten wir zunächst 900 ccm durch Einleiten von Chlorwasserstoff, fügten dann den Rest von 100 ccm alkalischer Lösung hinzu und versetzten die vereinigten Flüssigkeiten mit 100 ccm einer 50 prozent. Chlorcalciumlösung. Diese Menge genügte zur vollständigen Ausfällung des Xylans: das Filtrat ergab, mit Salzsäure destilliert, kein Furfurol.

Neutralisiert man den größten Teil der alkalischen Lösung nicht, so ist der Bedarf an Chlorcalciumlösung zur vollständigen Ausfällung des Xylans etwa viermal so groß.

Das ausgefällte Kalkxylan wurde abfiltriert; es ergab einen Aschenrückstand von 27,57 %. Um es zu zersetzen, suspendierten wir den Niederschlag in 500 ccm 96 prozentigem Alkohol und leiteten so lange Chlorwasserstoff ein, bis die Lösung sauer war. Darauf filtrierten wir das Xylan ab und wuschen es mit 50 prozent. Alkohol aus. Da der Aschengehalt immer noch beträchtlich war, so dialysierten wir das Produkt. Nach 10 Tagen erhielten wir ein Produkt, welches immer noch 12,20 % Asche hinterließ.

Die Ausbeute betrug, auf Strohzellstoff berechnet, 22 % aschefrei und absolut trocken gedachtes Produkt. Es war jedoch nicht weiß, wie die mit Fehlingscher Lösung oder mit Alkohol und Salzsäure erhaltenen Präparate, sondern braun gefärbt.

Eine Reinigung dieses noch sehr viel Asche enthaltenden Produktes gelingt allerdings, wenn man es in 4 prozent. Natronlauge löst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt und das so wieder ausgefällte Xylan abfiltriert und auswäscht. Die Asche betrug 0,6 %, die Ausbeute, offenbar durch die mannigfaltigen Operationen verringert, nur 15 %.

Aber diese umständliche Operation erscheint natürlich

zwecklos, da man, wie wir oben zeigten, die Ausfällung mit Alkohol und Salzsäure von vornherein vornehmen kann, ohne erst das Xylan als Calciumverbindung abscheiden zu müssen.

IV. Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Säuren.

Von **Emil Heuser** und **Ludwig Brunner.**

Vor kurzem haben Heuser und Kürschner über den Verlauf der Hydrolyse des aus gebleichtem Strohzellstoff isolierten Xylans durch überkonzentrierte Salzsäure berichtet.[1] Es schien weiter von Interesse, den Verlauf der Hydrolyse mit verdünnten Säuren kennen zu lernen. Solche Versuche sind schon vor Jahren von Tollens und Hauers[2] mit Kirschgummi (Araban) ausgeführt worden, jedoch ohne daß der Verlauf der Hydrolyse studiert wurde. Gerade dieser aber erschien uns der Erforschung wert, da wir hofften, auf diese Weise eine Erklärung für die unvollständige Ausbeute an Xylose zu gewinnen, die man bei der präparativen Darstellung dieser Zuckerart aus Xylan erhält. Wir hatten damals schon vermutet, daß bei Anwendung von verdünnten Säuren, die erst in der Wärme das Xylan aufspalten, die Ausbeute an Xylose deshalb niedrig bleibt, weil hier die Hydrolyse über die Bildung von Xylose hinaus zum Teil schon zu Furfurol führt. In der Tat konnten wir diese Furfurolbildung bei der präparativen Darstellung der Xylose aus Xylan mittels verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure beobachten; über die quantitativen Verhältnisse hatten wir uns jedoch noch keine Aufklärung verschafft. Über solche Versuche soll jetzt hier berichtet werden.

Die quantitative Untersuchung bestätigte jene Beobachtung, daß innerhalb begrenzter Dauer der Hydrolyse und begrenzter Konzentration der Säure nur verhältnismäßig wenig Furfurol abgespalten wird, daß diese Menge aber mit der Dauer der Hydrolyse rasch zunimmt.

Die geringe Ausbeute an Xylose, die — obgleich der Reduktionswert vollständige Verzuckerung anzeigt — bei der präparativen Darstellung nicht über etwa 60% der

[1] Heuser u. Kürschner, a. a. O.
[2] Tollens u. Hauers, Ber. 36, 3306 (1903).

Theorie hinausgeht, kann ihre Ursache also nicht immer oder nicht allein in der Abspaltung von Furfurol haben, da die Dauer der Hydrolyse auch bei der präparativen Darstellung mit Säure von begrenzter Konzentration (z. B. 5 prozentiger Schwefelsäure oder 5 prozentiger Salzsäure) innerhalb jener „unschädlichen" Grenze bleibt.

Aber auch die Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure, welche in der Kälte durchgeführt wird und bei der wir keine Furfurolbildung beobachten konnten, ergibt, wie wir früher zeigen konnten, nur eine Ausbeute von 60% Xylose. Der quantitativ durch Bestimmung verfolgte Verlauf dieser Hydrolyse zeigte, daß nach gewisser Zeit Xylose verschwindet; der Verlust nimmt mit der Dauer der Hydrolyse zu. Zweifellos findet also eine Zerstörung von Xylose statt, aber hier sowohl als auch bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren derart, daß innerhalb gewisser Grenzen der Hydrolysedauer und der Säurekonzentration Furfurolabspaltung nicht die Ursache dieser Zerstörung ist. Überdies zeigt sich dann, daß das während der Hydrolyse abgespaltene Furfurol unter dem Einfluß der heißen Mineralsäure zum Teil ebenfalls zerstört oder polymerisiert (verharzt) wird: es scheidet sich schwarze, kohlige Substanz ab.

Die Ursache für die beschränkte präparative Ausbeute an Xylose dürfte, abgesehen von Verlusten, die in solchen Fällen stets auf mangelhafte Krystallisation zurückzuführen sind, in den Fällen, wo Dauer der Hydrolyse und Säurekonzentration keine Gelegenheit zur Furfurolabspaltung geben, noch andere bis jetzt unbekannte Ursachen haben; nur so viel konnte beobachtet werden, daß der Abscheidung von kohliger Substanz, die aus dem Furfurol stammte, eine andere Art der Abscheidung (von brauner Färbung) vorausging, die mit Huminsubstanzen Ähnlichkeit hat, wie man sie bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Hexosen beobachtet. Dies spricht für eine Zerstörung von Xylose, bevor die Furfurolabspaltung einsetzt.

Dagegen ist in den Fällen, wo Dauer der Hydrolyse und Säurekonzentration über diese Grenze hinausgehen, die Furfurolabspaltung aus gebildeter Xylose zweifellos die Hauptursache der beschränkten präparativen Ausbeute an Xylose.

Ein Vergleich zwischen den mit Salzsäure und mit Schwefelsäure durchgeführten Versuchen zeigte endlich, daß Salzsäure, auch schon in 5prozent. Lösung, wesentlich heftiger auf Xylan einwirkt, eine Feststellung, die auch Tollens und Hauers[1]) machten, und daß auch die Zerstörung von Furfurol unter dem Einfluß von Salzsäure viel deutlicher zutage tritt als bei Anwendung von Schwefelsäure.

Endlich verweisen wir in diesem Zusammenhang auch auf Versuche von E. Salkowski[2]), der als Ursache für die beschränkte Ausbeute an Xylose ebenfalls die unter dem Einfluß verdünnter Salzsäure (10prozent.) vor sich gehende Zerstörung von Xylose feststellte, deren Reaktionsprodukte er als Huminsubstanzen anspricht.

Zur Verzuckerung des Xylans werden abgewogene Mengen in einem Kölbchen mit der achtfachen Menge verdünnter Säure von bestimmter Konzentration übergossen und auf 95° (Außentemperatur) im Wasserbade erhitzt. Um ein Bild von der Menge des bei der Hydrolyse abgespaltenen Furfurols zu erhalten, wurde der Kolben durch Glasrohr und Gummistopfen mit einem senkrecht absteigenden Furfurolkondensationskühler verbunden; dessen angeschliffenes Kugelrohr tauchte in einen Meßzylinder mit Phloroglucinsalzsäure. Es zeigte sich jedoch, daß kaum Furfurol überdestillierte, offenbar deshalb nicht, weil Furfurol erst mit Wasserdampf flüchtig ist; bei unserer Versuchsanordnung aber wird die hierfür erforderliche Temperatur nicht erreicht. Das etwa abgespaltene Furfurol bleibt also in der Lösung und konnte hierin bestimmt werden (vgl. später). Um aber doch etwa eintretende Verluste an Furfurol zu vermeiden, versahen wir den Verzuckerungskolben mit einem Rückflußkühler und verbanden diesen der Sicherheit halber mit dem oben erwähnten absteigenden Kühler, dessen Rohr in die Phloroglucinsalzsäure mündete. Die Dauer der Erwärmung wurde verschieden lang gewählt, um den Fortschritt der Hydrolyse zu verfolgen und den Zeitpunkt zu ermitteln, an dem die Xylose wieder zerstört wird.

---

[1]) Tollens u. Hauers, a. a. O.

[2]) Salkowski, Z. f. physiol. Chem. 117, 48 (1921).

Es wurden der Reihe nach 12 prozent. Salzsäure, 12 prozent. Schwefelsäure und 5 prozent. Salzsäure angewendet. Nach dem Erkalten wurde der Kühler ausgespült, die vereinigten Lösungen vorsichtig mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Ganze in einem Maßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

Der Zuckerwert wurde zunächst nach der Methode von Bertrand[1]) bestimmt.

Zur Kontrolle wurde der Zuckerwert auch durch Furfurolabspaltung ermittelt. Hierbei wurde nach der Methode von Tollens und Kroeber verfahren. In einer Probe der Lösung wurde zunächst die Gesamtmenge Furfurol bestimmt. Diese Menge setzt sich zusammen aus der der entstandenen Xylose entsprechenden Menge und der durch Abbau der Xylose während der Hydrolyse gebildeten Menge Furfurol. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein Teil dieser letzten Furfurolmenge von einer bestimmten Dauer der Hydrolyse an — je nach Art und Konzentration der verwendeten Mineralsäure — durch die Bestimmung nicht mehr erfaßt wird, da er zerstört bzw. polymerisiert worden ist.

Zur Ermittlung des während der Hydrolyse abgespaltenen Furfurols allein, wobei der zerstörte Furfurolanteil wiederum nicht miterfaßt wird, wurde eine bestimmte Menge der Zuckerlösung ohne Zusatz von Salzsäure aus einem Destillationskolben in Phloroglucinsalzsäure lediglich abdestilliert. Die Differenz beider Werte, entsprechend der wirklich als solcher vorhandenen Xylose, mußte von einem bestimmten Zeitpunkt an mit der nach der Reduktionsmethode erhaltenen Menge Xylose übereinstimmen.

Hydrolyse mit 12 prozent. Salzsäure.

Je 2,5947 g lufttrockene Substanz = 2,0000 g absolut trocken und aschefrei gedacht, wurden mit der achtfachen Menge 12 prozent. Salzsäure übergossen und, wie vorher beschrieben, nacheinander 5, 10, 30 und 60 Minuten im Wasserbade auf 95° gehalten. Nach 5 Minuten war die Lösung voll-

[1]) Bull. soc. chim. **35**, 1285 (1906).

kommen klar und von gelblicher Farbe. Sie zeigte keine Abscheidung von Huminsubstanzen. Nach 10 Minuten war die Lösung schon von abgeschiedenen Huminsubstanzen braun gefärbt. Bereits nach $^1/_2$ Stunde war teilweise Verkohlung eingetreten, die nach einer Stunde so weit gegangen war, daß sich schwarze Brocken abgeschieden hatten. Die Farbe der unfiltrierten Lösung war in den beiden letzten Fällen dunkelbis schwarzbraun.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung neutralisiert, dann in einen 200 ccm-Maßkolben gegeben und zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Dann blieb sie stehen, bis sie sich von den ausgeschiedenen Huminsubstanzen geklärt hatte. Die Proben für Reduktionsmethode und Furfurolbestimmung wurden vorsichtig abpipettiert.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Bertrand wurden je 10 ccm Lösung, entsprechend 0,1000 g Substanz (trocken und aschefrei gedacht), entnommen. Diese wurden durch Schütteln mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf etwa 20 ccm eingedampft und hierauf mit Fehlingscher Lösung erhitzt. Die Werte für „Xylose, % der Theorie“ (vgl. Tabellen), entsprechen denen für „wiedergefundenes“ Xylan, und ergeben sich derart, daß gefundene Xylose zur angewandten Xylose in Beziehung gesetzt wurde. Die angewandte Xylose wurde aus dem angewandten Xylan unter Berücksichtigung eines Xylangehaltes von 96,17 % (= Xylangehalt unseres Ausgangsproduktes, ermittelt durch Furfurolabspaltung, vgl. Heuser und Braden, a. a. O.) umgerechnet.

Beispiel:

Angewandt: 1,00 g Xylan (Rohxylan 96,17 prozentig)
= 0,9617 g Xylan (100 prozentig)
= 1,0927 g Xylose.

Gefunden: 0,9676 g Xylose
= 88,34 % Xylose der Theorie.

Zur Bestimmung der Gesamtfurfurolmenge wurden 10 ccm der Lösung angewendet = 0,1 g trocken und aschefrei gedachte Substanz = 96,17 mg Xylan.

Die Bestimmung wurde durch Destillation mit 12 prozent. Salzsäure nach der Methode von Tollens und Kroeber ausgeführt. Um das während der Hydrolyse abgespaltene Furfurol zu bestimmen, wurden 20 ccm Lösung = 192,34 mg Xylan entnommen, in einem Furfuroldestillationskolben auf 30 ccm verdünnt und in Phloroglucinsalzsäure abdestilliert. Das Ergebnis der Versuche zeigt folgende Tabelle:

Zeit	Wiedergef. Xylan = % Xylose der Theorie aus den Reduktionswerten	Xylan aus Gesamtfurfurol	Xylan aus Furfurol während der Hydrolyse	Differenz = % Xylan
1. 5 Min.	88,34	92,5	—	—
2. 10 „	85,17	90,43	4,7	85,73
3. 30 „	79,41	86,6	7,07	79,0
4. 60 „	56,32	74,39	17,87	56,52
Parallelversuch.				
1 a. 5 Min.	88,87	91,8	—	—
2 a. 10 „	85,4	89,99	4,3	85,69
3 a. 30 „	80,25	86,3	6,6	79,7
4 a. 60 „	56,69	74,52	17,72	56,80

Im folgenden sind die Reduktionswerte und die Furfurolwerte graphisch dargestellt.

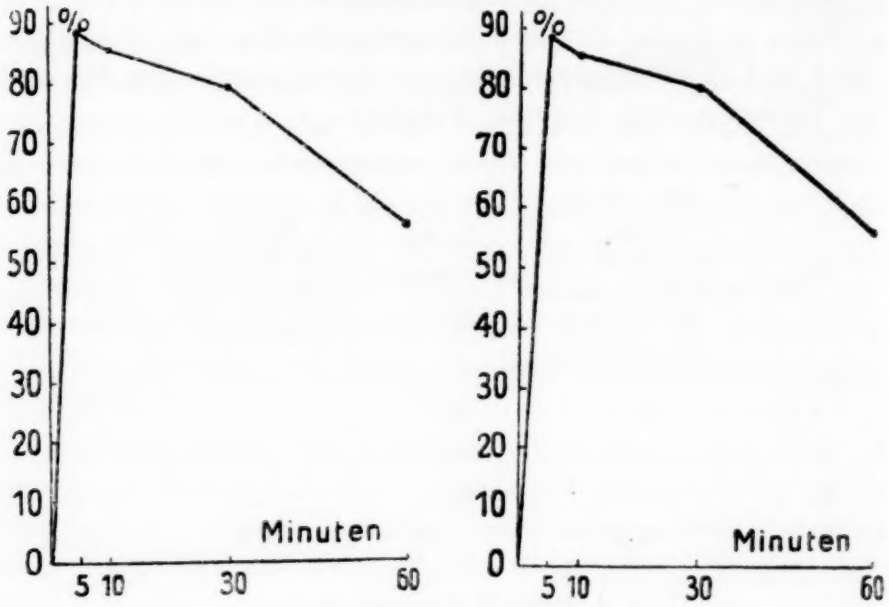
Die Tabellen und Kurven ergeben folgendes:

Schon nach 5 Minuten der Hydrolyse sind 88,34 % Xylan in Xylose verwandelt worden; dies ist zwar der Höchstwert der Tabelle, aber nicht der Höchstwert, der tatsächlich erreicht wurde. Dieser liegt bei einer zwischen 5 und 10 Minuten dauernden Hydrolyse. Denn nach 5 Minuten ist der aus dem Gesamtfurfurol berechnete Xylanwert höher, als der durch Reduktion gefundene (hierbei ist kein Furfurol während der Hydrolyse abgespalten worden). Demnach war nach 5 Minuten noch unverzuckertes Xylan vorhanden. Nach 10 Minuten ist der Reduktionswert jedoch gefallen. Diesem Rückgang an Xylose entspricht die während der Hydrolyse aus Xylose ab-

Tafel I.

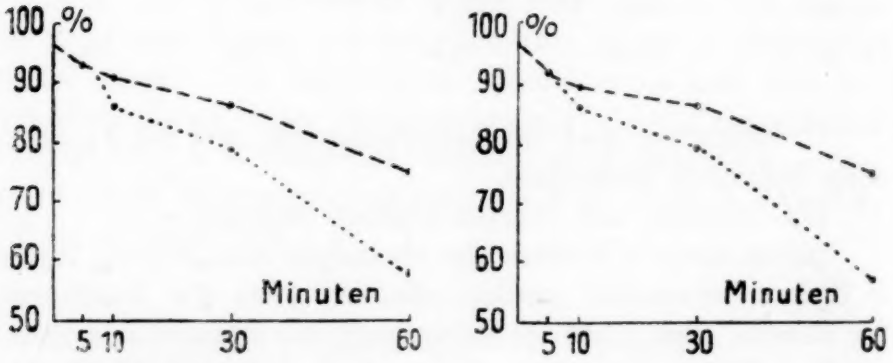
Reduktionswerte.

Salzsäure, 12 prozentig.



Furfurolwerte.

Salzsäure, 12 prozentig.



– – – – Gesamtmenge.

. . . . Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

gespaltene Menge Furfurol (einschließlich des zerstörten Furfurolanteils); mit anderen Worten: eine etwa dieser Menge entsprechende Menge Xylose ist verschwunden. Zieht man die während der Hydrolyse entstandene und noch bestimmbare

Furfurolmenge von der Gesamtfurfurolmenge ab, so erhält man einen mit dem Reduktionswert gut übereinstimmenden Wert. So ist es auch bei den folgenden Werten nach 30 und 60 Minuten.

Aus dem Fallen der Gesamtfurfurolwerte im Zusammenhang mit dem Fallen der Reduktionswerte ist zu ersehen, daß mit der Dauer der Hydrolyse auch immer mehr Xylose zerstört wird. Tatsächlich wurde ja auch schon nach 10 Minuten eine Verkohlung beobachtet, die dann immer mehr zunahm. Aber diese Verkohlung ist hier offenbar nicht auf Zerstörung von Xylose als solcher, sondern auf eine Veränderung von Furfurol zurückzuführen. Bei der nach Tollens Vorschrift ausgeführten Furfurolbestimmungsmethode, wobei man bei wesentlich höherer Temperatur, nämlich bei 160° Außentemperatur (gegen 95° bei unseren Versuchen) und mit einem wesentlich größeren Überschuß von 12 prozent. Salzsäure destilliert, gewinnt man allerdings praktisch alles Furfurol, welches die furfurolabspaltende Substanz liefern muß, ein Zeichen, daß diese Substanz nicht zerstört wird. Man hätte also bei unseren, nur bei 95° durchgeführten Versuchen auch nach einer Stunde zunächst alles Furfurol erwarten dürfen, welches das Xylan liefern muß. Nun aber wird bei der Tollensschen Destillationsmethode das Furfurol jeweils nach seiner Entstehung auch schon (mit Wasserdämpfen) fortgeführt, also der weiteren Einwirkung von Salzsäure und Wärme entzogen, so daß hier keine oder nur eine geringe Zerstörung von Furfurol eintreten kann. Bei unseren Versuchen aber bleibt das Furfurol in der Lösung längere Zeit der Einwirkung von Salzsäure in der Wärme ausgesetzt. Daß unter diesen Umständen eine Zerstörung und später eine Verharzung bzw. Verkohlung des Furfurols eintritt, ist von Heuser schon früher bei Gelegenheit technischer Versuche zur Gewinnung von Furfurol beobachtet worden. Eine Nachprüfung[1]) eines jener Versuche ergab folgendes:

I. 1,8422 g reines, mehrmals destilliertes Furfurol vom Sdp. 162° wurden mit der achtfachen Menge 12 prozent. Salzsäure eine Stunde unter Anwendung des Rückflußkühlers auf 95° (Wasserbad) erhitzt. Schon nach etwa 20 Minuten trat Verkohlung

[1]) durch W. v. Neuenstein im Institut für Cellulosechemie.

auf. Der Inhalt des Kolbens wurde von der kohligen Substanz abfiltriert; das Filtrat diente nach dem Auffüllen auf 200 ccm zur Bestimmung des unzerstörten Furfurols nach der Phloroglucinmethode: 50 ccm wurden mit Phloroglucin–Salzsäure versetzt, der Niederschlag wurde wie üblich aufgearbeitet.

Gefunden: 0,7104 g Phloroglucid
= 1,6248 g Furfurol
= 88,22 %.

II. 1,5371 g Furfurol gaben wie oben mit Salzsäure erhitzt in 50 ccm Lösung:

0,5912 g Phloroglucid
= 1,3628 g Furfurol
= 88,03 %.

Somit sind bei diesen Versuchen 12% Furfurol verharzt worden.

Während bei den Hydrolyseversuchen 1 und 2 die Lösungen noch klar und nur leicht gelb erschienen, waren sie bei Versuch 3 und 4 schon schwarzbraun. Nachdem sie, auf 200 ccm aufgefüllt, über Nacht stehen geblieben waren, hatte sich kohlige Substanz am Boden abgesetzt; die Flüssigkeiten selbst waren klar und leicht gelb gefärbt.

Der starken Verkohlung in den beiden letzten Fällen entspricht eine starke Abnahme des Zuckerwertes und des Gesamtfurfurolwertes, während das während der Hydrolyse abgespaltene Furfurol zugenommen hat. Da während sämtlicher Hydrolysen kein Furfurol in die vorgelegte Phloroglucinsalzsäure überdestilliert war, so geht daraus hervor, daß das während der Hydrolyse gebildete Furfurol stets wieder kondensiert wird und in den Zersetzungskolben zurückgelangt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit ist es also darin gelöst.

Hydrolyse mit 5prozent. Salzsäure.

Die zweite Versuchsreihe zeigt die Wirkung 5prozent Salzsäure. Zu jedem Versuch wurden wieder 2,5947 g Xylan = 2,000 g trocken und aschefrei angewandt.

Die Hydrolysierzeiten betrugen diesmal $^1/_2$, 1, 2 und 4 Stunden. Die Zuckerwerte wurden ebenfalls zunächst nach Bertrand, dann durch Furfurolabspaltung mittels Destillation mit 12prozent. Salzsäure und aus neutraler Lösung vorgenommen. Den Verlauf zeigen die Tabellen und Kurven:

Zeit Stunden	Wiedergef. Xylan = % Xylose der Theorie aus den Reduktionswerten	Xylan aus Gesamtfurfurol	Xylan aus Furfurol während der Hydrolyse	Differenz = % wiedergefundenes Xylan
$^1/_2$	90,07	94,5	—	—
1	87,72	92,09	4,4	87,69
2	80,52	88,14	8,1	80,04
4	60,1	78,76	19,35	59,41
		Parallelversuch.		
$^1/_2$	90,78	93,87	—	—
1	88,25	92,46	4,9	87,56
2	79,95	88,47	7,0	80,57
4	60,6	79,21	19,03	60,18

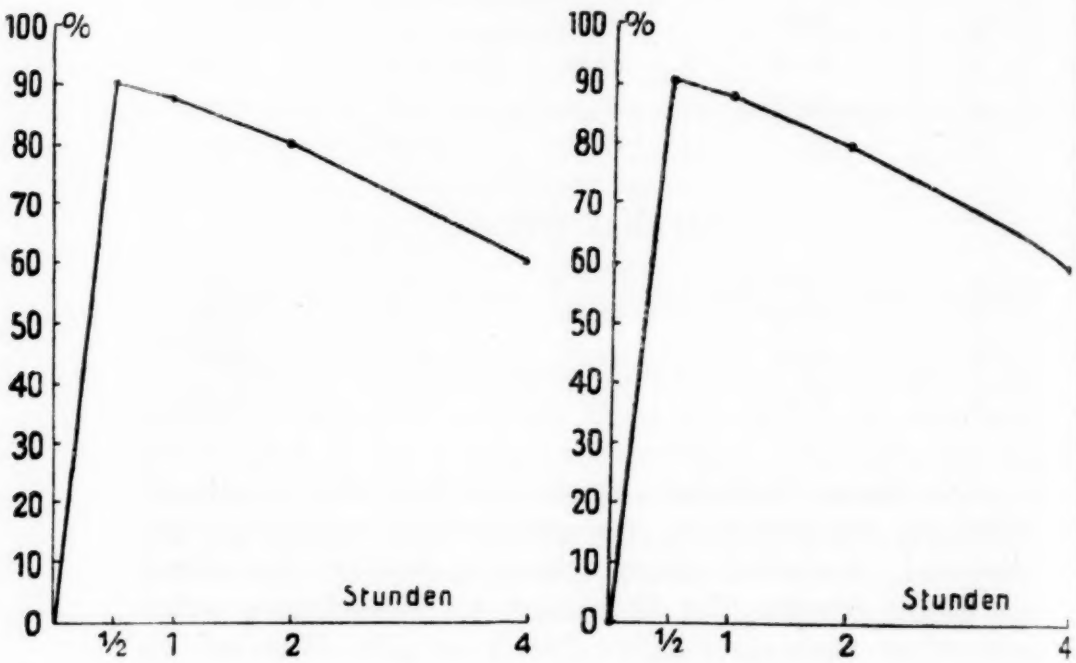
Das ganze Verhalten ähnelt sehr dem der 12 prozent. Salzsäure; nur dauert es, der geringeren Konzentration entsprechend, wesentlich länger, ehe eine deutliche Zerstörung von Xylose eintritt. Der Höchstwert der Verzuckerung wurde wohl schon nach einer halben Stunde erreicht. Hier war die Lösung noch vollkommen klar und hellgelb. Während der Hydrolyse hatten sich hier höchstens unerhebliche Mengen von Furfurol gebildet, da beim Abdestillieren der neutralen Lösung in der Vorlage kein Phloroglucidniederschlag erhalten wurde. Nach einer Stunde hatten sich aber bereits Huminsubstanzen abgeschieden, und die Lösung war bräunlich. Am Fallen des Reduktionswertes und an der Furfurolbildung während der Hydrolyse war zu erkennen, daß die Xylose schon zum Teil zerstört worden war. Nach 2 Stunden trat bereits schwache Verkohlung ein, die beim I. Versuch mit 12 prozent. Salzsäure schon nach $^1/_2$ Stunde begonnen hatte.

Nach 4 Stunden war die Verkohlung bereits erheblich, daher auch die niedrigen Reduktionswerte. Die Lösung war schwarzbraun gefärbt, auch hatten sich schwarze Klümpchen abgeschieden. Im ganzen aber wirkt die 5 prozent. Salzsäure wesentlich milder als die 12 prozent. auf Xylan ein.

Tafel II.

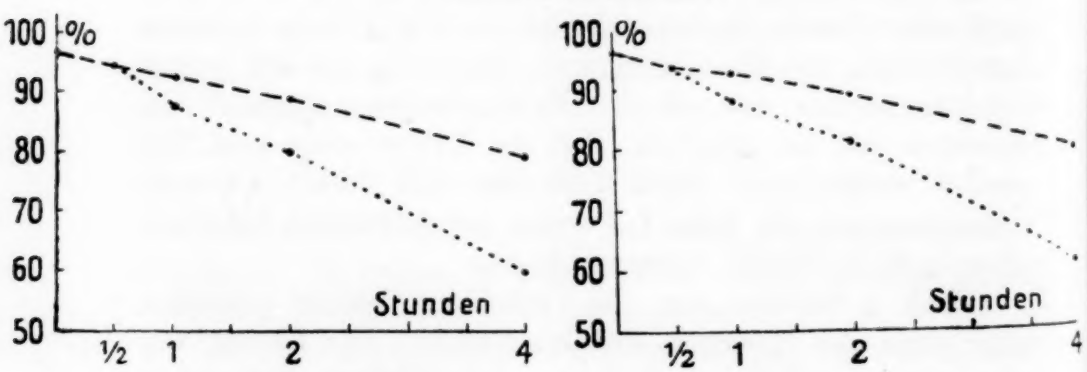
Reduktionswerte.

Salzsäure, 5 prozentig.



Furfurolwerte.

Salzsäure, 5 prozentig.



– – – – Gesamtmenge.

. . . . Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

Hydrolyse mit 12prozent. Schwefelsäure.

Da die 12prozent. Salzsäure so stark auf das Xylan einwirkte, daß schon nach $^1/_2$ Stunde merkliche Verkohlung eintrat, wurde der Einfluß 12prozent. Schwefelsäure untersucht, die bekanntlich weniger heftig als Salzsäure wirkt. Zu jedem Versuch wurden ebenfalls 2,5947 g lufttrockene = 2,0000 g absolut trockene Substanz verwendet. Die Ausführung war die gleiche wie bei der Anwendung von Salzsäure. Die Hydrolysierzeiten betrugen $^1/_2$, 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Stunden.

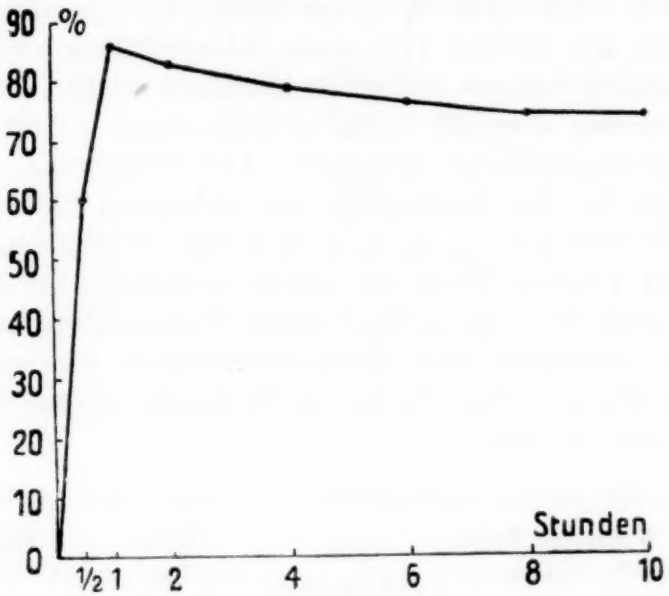
In der gleichen Weise wie vorher wurden die Zuckerwerte zunächst nach Bertrand, dann durch Furfurolabspaltung mit 12prozent. Salzsäure und Furfuroldestillation aus neutraler Lösung bestimmt. Den Verlauf der Hydrolyse zeigen folgende Tabellen und Kurven:

Zeit Stunden	Wiedergef. Xylan = % Xylose der Theorie aus den Reduktionswerten	Xylan aus Gesamtfurfurol	Xylan aus Furfurol während der Hydrolyse	Differenz = % wiedergefundenes Xylan
$^1/_2$	58,72	93,42	—	—
1	85,65	90,5	—	—
2	81,73	86,55	5,3	81,25
4	78,4	85,0	5,8	79,2
6	75,85	83,54	7,2	76,34
8	74,17	81,55	7,7	73,85
10	72,75	81,29	9,5	71,79
		Parallelversuch.		
$^1/_2$	59,64	93,75	—	—
1	85,83	91,16	—	—
2	82,52	86,43	5,0	81,43
4	78,86	84,56	5,7	78,86
6	76,11	84,02	7,7	76,32
8	73,41	81,65	8,1	73,55
10	73,42	81,58	9,03	72,55

Tafel IIIa.

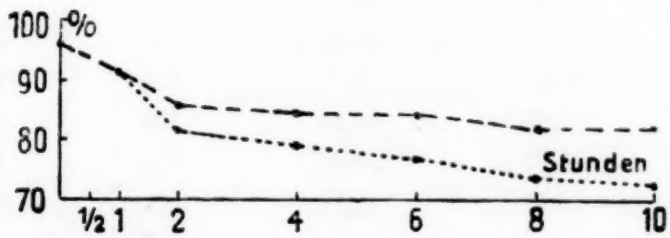
Reduktionswerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



Furfurolwerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



– – – – Gesamtmenge.

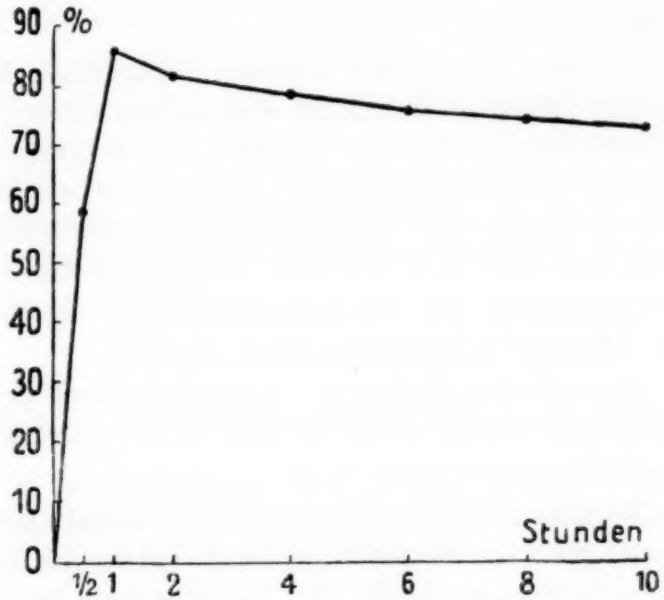
. . . . Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

Es zeigt sich hierbei deutlich die viel schwächere Wirkung der Schwefelsäure im Vergleich zur Salzsäure. Während bei jener nach $^1/_2$ Stunde erst etwa 59% verzuckert waren, hatte die Salzsäure nach der gleichen Zeit schon teilweise Verkohlung verursacht. Nach einer Stunde war bei der Schwefelsäure wohl der Höchstwert der Verzuckerung erreicht, wie die

Tafel IIIb.

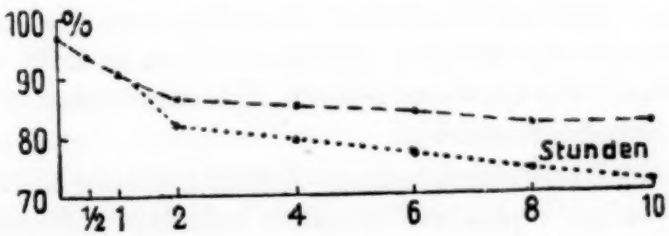
Reduktionswerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



Furfurolwerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



---- Gesamtmenge.

. . . . Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

Annäherung der Furfurolwerte an die Reduktionswerte zeigt. Die nachfolgenden Versuche bringen weiterhin die schwächere Wirkung der Schwefelsäure zum Ausdruck. Die Reduktionswerte fallen langsam, während die Menge des während der Hydrolyse entstandenen Furfurols nur langsam zunimmt. Nach 2 Stunden hatten sich bereits geringe Mengen von Humin-

substanzen abgeschieden, deren Menge mit der Zeit etwas zunahm. Die Lösung ging über Gelbbraun in Braun über.

Erst nach 8 und 10 Stunden war ganz schwache Verkohlung zu bemerken, die Lösung hatte sich jetzt dunkelbraun gefärbt.

Zur Kontrolle wurde ein Versuch ausgeführt, bei dem das Hydrolysierkölbchen direkt mit dem absteigenden Furfurolkondensationskühler verbunden wurde. Die Hydrolysendauer betrug 4 Stunden. Es zeigte sich ebensowenig wie bei Salzsäure eine Trübung der vorgelegten Phloroglucinsalzlösung, ein Zeichen, daß sich kein Furfurol verflüchtigt hatte.

Die Bestimmung der Gesamtfurfurolmenge durch Destillation mit 12 prozent. Salzsäure ergab 86,14%.

Das während der Hydrolyse entstandene und noch vorhandene Furfurol betrug 6,3%, so daß 79,84% Xylan wiedergefunden worden waren.

Beim Vergleich der drei Versuchsreihen ersieht man nochmals die viel stärkere Einwirkung der Salzsäure im Vergleich zur Schwefelsäure, und durch eine Verringerung der Konzentration der Schwefelsäure von 12 auf 5% dürfte die mildere Wirkung der Schwefelsäure noch besser veranschaulicht werden können.

Hierfür sprechen auch die Versuche von Salkowski (a. a. O.) und die von Heuser und Kürschner (a. a. O.), welche mit 5 prozent. Schwefelsäure bessere Xyloseausbeuten als mit 5 prozent. Salzsäure erhielten.

Von den hier angewendeten Konzentrationen sollte sich die Hydrolyse mit 5 prozent. Salzsäure während $^1/_2$ Stunde zur präparativen Gewinnung der Xylose am besten eignen; denn der Höchstwert mit 5 prozent. Salzsäure betrug im Mittel aus den beiden Parallelversuchen 90,42% wiedergefundenes Xylan. Dieser Wert ist in Wirklichkeit wohl höher, da einige Prozent durch die Salzsäure zerstört worden sind. Da von dem 96,17 prozent. Xylan 90,42% (als Xylose) wiedergefunden wurden, so müßte 100 prozent. Xylan 94,03% ergeben. Es müßten also 100 — 94,03 = 5,97% (entsprechend 5,25% Xylan) zerstört worden sein. Rechnet man diesen Wert (5,25) den 90,42% hinzu, so sind 95,67% Xylan wiedergefunden worden, d. h.

annähernd soviel, wie im Rohprodukt durch Furfurolbestimmung festgestellt wurde.

In der Tat aber ist Salzsäure, selbst in 5 prozent. Lösung, weniger geeignet als Schwefelsäure, weil sie stets größere Gefahr für Zerstörung der Xylose mit sich bringt.

Zur Bestätigung dieser Ansicht und früherer Versuche haben wir Xylose auch präparativ dargestellt. Bei der Anwendung von Schwefelsäure folgten wir den Angaben Salkowskis[1]); bei der Darstellung mittels Salzsäure legten wir die günstigsten Bedingungen zugrunde, die sich bei unseren Feststellungen über den Verlauf der Hydrolyse ergeben hatten.

Darstellung von Xylose aus Xylan.

I. Mit 5prozent. Schwefelsäure nach Salkowski.

10 g lufttrockenes = 8,5 g absolut trocken und aschefrei gedachtes Xylan wurden mit 400 ccm 5 prozent. Schwefelsäure am Rückflußkühler über dem Baboblech 70 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Die Lösung wurde nach dem Erkalten mit Bariumcarbonat neutralisiert und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bariumsulfats auf dem (nicht siedenden) Wasserbad eingedampft, wobei von dem von Zeit zu Zeit sich abscheidenden Bariumsulfat abfiltriert wurde. Der Sirup wurde zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach etwa 10 Tagen krystallisierte die Xylose in spitzen Nadeln aus. Sie wurde durch längeres Kochen in Alkohol, am besten durch Extraktion unter Anwendung von Rückfluß, gelöst, daraus umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 5,70 g = 67 %; der Schmelzpunkt war 143,2°.

Identifizierung der Xylose. Darstellung des Osazons.

Zu 1 g Substanz aus Darstellung I wurden 2 g salzsaures Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat hinzugefügt und nach $^1/_2$ stündigem Stehen in der Kälte $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

---

[1]) Salkowski, Z. f. physiolog. Chem. 34, 35 und 240 (1901).

Da vor dem Erhitzen keine Abscheidung eintrat, so waren keine wesentlichen Mengen Mannose zugegen. Auch trat beim Erhitzen keine Abscheidung ein. Es konnte also auch kein Glucosazon zugegen sein. Nach dem Erkalten dagegen erstarrte die Lösung zu einer goldgelben Masse, die abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert wurde. Die ganze Masse löste sich schon in kaltem Aceton leicht; es blieb keinerlei Rückstand, der auf Glucosazon hätte hindeuten können. Das Xylosazon wurde dann in heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten nochmals filtriert und aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 157,3°. (Xylosazon schmilzt bei 155—160°.[1])

Darstellung des Xylonsäure–Bromcadmiumdoppelsalzes.[2])

Hierzu wurden 20 ccm einer wäßrigen Lösung = 1 g Xylose mit 2,50 g Cadmiumcarbonat gemischt, allmählich unter Kühlung mit 2 g Brom versetzt, nach 20 Stunden zum Sieden erhitzt und bis auf etwa 7 ccm eingedampft. Darauf wurde die Flüssigkeit siedend filtriert und das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen, worauf das Filtrat mit Alkohol versetzt wurde. Das Xylonsäure–Bromcadmiumsalz schied sich dann in Form der von Bertrand[3]) beschriebenen bootförmigen Krystalle aus.

II. Mit 5prozent. Salzsäure.

10 g lufttrockenes = 8,5 g absolut trocken und aschefrei gedachtes Xylan wurden mit der achtfachen Menge 5prozent. Salzsäure $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade unter Anwendung des Rückflußkühlers bei 95° hydrolysiert. Nach dem Erkalten wurde die Lösung im Vakuum soweit wie möglich von Salzsäure befreit[4]), dann mit Bleicarbonat neutralisiert, vom Bleichlorid abfiltriert und endlich auf dem (nicht siedenden) Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft. Nach etwa 10 Tagen

---

[1]) Tollens, Handbuch der Kohlehydrate 1914, S. 132; vgl. auch Heuser, Kürschner u. Braden, dies. Journ. [2] **103**, 80 (1921).

[2]) Ber. **35**, 1460 (1902).

[3]) Bull. soc. chim. [3] **5**, 556; **7**, 501.

[4]) Trotz Anwendung von Vakuum läßt sich eine teilweise Verkohlung nicht vermeiden.

krystallisierte die Xylose aus. Die Ausbeute betrug 4,30 g = 50,60%; Schmp. 142,7°.

Zur Identifizierung wurde zunächst wieder das Osazon hergestellt. Der Schmelzpunkt betrug 156,5°.

Ebenso ließ sich auch hier das Bertrandsche Bromcadmiumdoppelsalz mit den charakteristischen bootförmigen Krystallen abscheiden.

Ein Vergleich der beiden Darstellungsweisen ergibt also in der Tat für die Anwendung der 5 prozent. Schwefelsäure eine höhere Ausbeute als für die der gleichprozentigen Salzsäure, so daß das Ergebnis auch mit den Hydrolyseversuchen soweit in guter Übereinstimmung steht. Allerdings wurde bei der präparativen Darstellung bei weitem nicht diejenige Xylosemenge erreicht, welche — gemäß dem Hydrolyseversuch mit 5 prozent. Salzsäure — nach $^1/_2$ Stunde hätte erreicht werden sollen.

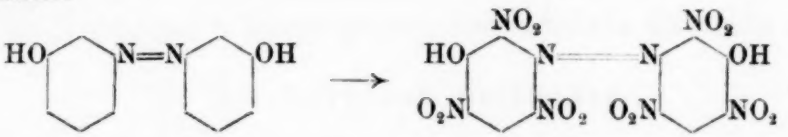
Über Azopikrinsäure (2,2′,4,4′,6,6′-Hexanitro-5,5′-dioxyazobenzol).

Von

K. Elbs und **Fr. Schliephake.**

(Eingegangen am 19. August 1922.)

Die bequeme Darstellung von m-Diaminoazobenzol durch die elektrochemische Reduktion des m-Nitranilins[1]) und die glatte Umwandlung desselben in m-Azophenol[2]) eröffnete einen Weg zur Gewinnung der lange gesuchten Azopikrinsäure. Zunächst aber wurden in der Hauptsache sowohl durch Nitrierung von m-Azoanilin wie von m-Azophenol andere, kompliziertere Stoffe erhalten[3]), worüber später berichtet werden soll. Nunmehr ist es gelungen, durch Nitrierung des m-Azophenols mit Kalisalpeter und Schwefelsäure die Azopikrinsäure darzustellen:



4 g m-Azophenol werden unter Eiskühlung und starkem Schütteln in eine Mischung von 12 g Salpeter und 60 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure allmählich eingetragen. Das Gemisch färbt sich unter Lösung des Azophenols dunkelrot, scheidet einen Teil des Nitroproduktes aus, wird nach zwei- bis dreistündigem Stehen bei Zimmerwärme unter guter Wasserkühlung in einen Liter Wasser eingegossen und diese Lösung mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der durch Destillation auf etwa 400 ccm eingeengten Benzollösung krystallisiert nach einigen Stunden die Benzolverbindung der Azopikrinsäure in

[1]) K. Elbs u. O. Kopp, Z. f. Elektrochem. **5**, 110 (1898/99).
[2]) K. Elbs u. W. Kirsch, dies. Journ. [2] **67**, 266 (1903).
[3]) H. Fromandi, Diss. Gießen 1920.

gut ausgebildeten, flachen, tief blutroten Prismen aus. Durch Trocknen bei 80—90° geben diese Krystalle das Benzol ab und zerfallen in ein gelbrotes Pulver von reiner Azopikrinsäure; die Ausbeute beträgt etwa 60% der berechneten Menge.

Azopikrinsäure schmilzt bei vorsichtigem Erwärmen unter Zersetzung bei 238—239°, verpufft heftig bei raschem Erhitzen und ist in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich, gut löslich in Benzol unter Bildung einer Benzolverbindung, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und konzentrierter Salzsäure. Sie ist eine starke Säure und bildet durchweg tief gefärbte, lösliche Salze; auch das verhältnismäßig schwer lösliche Kaliumsalz ist weit löslicher als pikrinsaures Kalium. Alle Salze verpuffen bei rascher Erhitzung sehr kräftig. Die wäßrige Lösung der Säure färbt Wolle waschecht blutrot und schmeckt nicht bitter wie Pikrinsäure, sondern zusammenziehend wie Styphninsäure.

Zur Verbrennung nach Dennstedt wurde die Substanz mit sehr viel Quarzsand, zur Stickstoffbestimmung nach Dumas mit viel Kupferoxyd gemischt und äußerst vorsichtig erhitzt.

0,0847 g gaben 0,012 g CO_2 und 0,012 g H_2O, entspr. 29,37% C und 1,57% H.

0,0474 g gaben 10,0 ccm N bei 24,5° und 751 mm, entsprechend 23,21% N.

Berechnet für $C_{12}H_4O_{14}N_8$:		Gefunden:
C	29,75	29,37%
H	0,83	1,57 „
O	46,28	(45,85) „
N	23,14	23,21 „ .

Azopikrinsäure verbindet sich in gleicher Weise wie die Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen. Die bereits erwähnte, schön krystallisierende Benzolverbindung enthält auf 1 Mol. Azopikrinsäure 2 Mol. Benzol, die bei Zimmerwärme langsam, bei 90° rasch an freier Luft abgegeben werden.

I. 0,2009 g gaben 0,0259 g = 24,39% Benzol.
II. 0,3450 g „ 0,0840 g = 24,35% Benzol.

Berechnet für $C_{12}H_4O_{14}N_8 . 2C_6H_6$: 24,38% C_6H_6.

Die rotbraun bis schwarzviolett gefärbten Salze der Azopikrinsäure sind sämtlich in Wasser löslich, ausgezeichnet

durch vorzügliche Krystallisationsfähigkeit, und verpuffen heftig beim Erhitzen.

Azopikrinsaures Kalium, gewonnen durch Neutralisation der wäßrigen Lösung der Säure mit einer Pottaschelösung, scheidet sich beim Abkühlen in roten Blättchen ohne Krystallwasser aus und ist in kaltem Wasser nur mäßig löslich.

0,1785 g gaben 0,0560 g K_2SO_4, entsprechend 14,09 % K.

Berechnet für $C_{12}H_2O_{14}N_8K_2$: 13,97 % K.

Azopikrinsaures Barium, aus gelöster Azopikrinsäure und Bariumcarbonat hergestellt, ist in Wasser mäßig löslich und krystallisiert in dunkelroten Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser, die es bei 100—110° vollständig verliert.

0,8944 g Bariumsalz verloren bei 110° 0,1004 g Wasser, entsprechend 11,23 %.

Berechnet für $C_{12}H_2O_{14}N_8Ba \cdot 4H_2O$: 11,62 % HO.

I. 0,2062 g Bariumsalz gaben 0,0768 g $BaSO_4$ = 21,92 % Ba.
II. 0,2773 g „ „ 0,0810 g $BaSO_4$ = 21,94 „ Ba.

	Berechnet für $C_{12}H_2O_{14}N_8Ba$:	Gefunden: I.	II.
Ba	22,18	21,92	21,94 %.

Gießen, Chemisches Univ.-Labor., 12. August 1922.

Nochmals über die Darstellung von Brommethyl.

Von

Artur Bygdén.

(Eingegangen am 7. März 1922.)

Die von Steinkopf und Schwen[1]) neulich veröffentlichte Mitteilung über die Darstellung von Methylbromid veranlaßt mich zu einigen ergänzenden Bemerkungen über das von mir[2]) im Jahre 1911 beschriebene Verfahren. Durch eine Verbesserung der von Steinkopf und Frommel[3]) ausgearbeiteten Methode gelang es den erstgenannten Verfassern, die Ausbeute an Methylbromid von 44,5 auf 77% der Theorie, berechnet auf das verwendete Brom, zu steigern. Unter Zugrundelegung der gegenwärtigen, freilich noch nicht stabilisierten und in mehreren Hinsichten anormalen Preisverhältnisse wird dadurch meine bisher ökonomisch vorteilhaftere Methode in eine ungünstigere Lage gebracht. Ihre frühere Überlegenheit kann indessen durch einige Modifikationen der Versuchsbedingungen wieder hergestellt werden.

Nach der in meiner ersten Mitteilung (a. a. O.) gegebenen Vorschrift nimmt man die reagierenden Stoffe in ungefähr folgenden Molekularverhältnissen:

$$KBr + 2{,}3\,H_2SO_4 + 5{,}6\,CH_3.OH\,,$$

und erhält dabei eine Ausbeute von Methylbromid von etwa 84% der Theorie, berechnet auf das verwendete Kaliumbromid. Beim Aufhören der Reaktion bleibt eine beträchtliche Menge Salz in der Flüssigkeit ungelöst, das größtenteils aus Kaliumsulfat besteht, aber auch etwas unangegriffenes Kaliumbromid enthält. Um auch dieses auszunutzen und die Ausbeute wennmöglich zu erhöhen, führte ich vor mehreren

---

[1]) Dies. Journ. [2] **102**, 363 (1921).

[2]) Bygdén, dies. Journ. [2] **83**, 421 (1911).

[3]) Ber. **38**, 1865 (1905).

Jahren eine Synthese[1]) (Versuch I) aus, bei der die Mengenverhältnisse der Reagenzien derart verschoben wurden, daß der Überschuß von Schwefelsäure gesteigert, die Menge des Methylalkohols dagegen vermindert wurde, und zwar nach folgendem Verhältnis:

$$KBr + 3H_2SO_4 + 3{,}7CH_3.OH.$$

Bei dieser, wie bei den späteren Synthesen (Versuche II—IV), wurde die konzentrierte Schwefelsäure (95%) zuerst mit einem Drittel ihrer Gewichtsmenge Wassers verdünnt, was eine 71,3 prozent. Säure gibt, dann der Methylalkohol allmählich in die gekühlte Flüssigkeit gegossen und schließlich das pulverisierte Kaliumbromid zugefügt. Der mit einem kurzen Rückflußkühler verbundene Reaktionskolben wurde ziemlich gelinde auf dem Sandbade erwärmt und das entweichende Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Wasser oder verdünnter Natronlauge zur Aufnahme eventuell gebildeten Bromwasserstoffs, dann durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Flaschen geleitet. Das Methylbromid wurde wie früher in einem zylindrischen, durch Eis–Kochsalz–Kältemischung gekühlten Kondensationsgefäße verflüssigt. Beim Aufhören der Gasentwicklung war alles Salz in Lösung gegangen und die gelbbraune Flüssigkeit, abgesehen von ein wenig dunkelfarbiger amorpher Substanz, ganz klar geworden.

Versuch I. 780,6 g H_2SO_4 (95%), 260 g H_2O, 300 g $CH_3.OH$ und 300 g KBr gaben bei zweistündiger Erhitzung 226 g CH_3Br, in noch einer Stunde weitere 5,2 g. Die Reaktion war dann praktisch beendigt, denn während einer weiteren halben Stunde kondensierten sich nur 0,3 g CH_3Br. Die Gesamtausbeute, 231,5 g, entspricht 96,7% der Theorie, also eine Steigerung um rund 12,5% gegen die früher erhaltene.

Durch diese Modifikation der Methode werden die Darstellungskosten des Methylbromids zwar wesentlich herabgesetzt, übersteigen aber noch die nach dem Verfahren von Steinkopf und Schwen erreichbaren um etwa 25% (vgl. die Tabelle unten). Dies hängt mit der gegenwärtig abnorm hohen Preislage des Methylalkohols zusammen. Das Bestreben zur weiteren Herabdrückung der Kosten muß folglich darauf ge-

[1]) Anlaß hierzu gab auch eine Mitteilung von A. Holt, The Preparation of Ethyl Bromide. Journ. Chem. Soc. 109, 1 (1916).

richtet werden, den Überschuß an Methylalkohol auf das möglichst geringe Maß zu reduzieren. Zu diesem Zwecke wurden drei Synthesen mit stufenweise verminderten Methylalkoholmengen, aber unter Beibehaltung derselben Verhältnisse zwischen den übrigen Reagenzien wie bei Versuch I, ausgeführt.

Versuch II. 520,5 g 95 prozent. Schwefelsäure (3 Mol. H_2SO_4), 173,5 g H_2O, 161,5 g $CH_3.OH$ (3 Mol.) und 200 g KBr (1 Mol.). Die Umsetzung nahm bisweilen infolge unnötig großer Hitze einen ziemlich heftigen Verlauf, was die Bildung von Bromwasserstoff zu begünstigen scheint. Reaktionsdauer $1^3/_4$ Stunden. Ausbeute: 149,2 g CH_3Br = 93,5% der Theorie, berechnet auf KBr.

Versuch III. H_2SO_4, H_2O und KBr wie bei Versuch II und 108 g $CH_3.OH$ (2 Mol.). Bromwasserstoffbildung unbedeutend. Reaktionsdauer wie bei II. Ausbeute: 155,3 g CH_3Br = 97,3% der Theorie.

Versuch IV. H_2SO_4, H_2O und KBr wie bei Versuch II und 67,3 g $CH_3.OH$ (1,25 Mol.). Die Gasentwicklung zeigte mitunter eine Neigung zu stoßartigem Verlauf. Bromwasserstoffbildung ziemlich gering. Reaktionsdauer wie bei II. Ausbeute: 153 g CH_3Br = 95,9% der Theorie. Die bei dieser Synthese erhaltene Flüssigkeit siedete zwischen 4,8 und 5,0° unter einem Druck von 772 mm Hg (0°).

Hieraus geht hervor, daß man auch mit einem verhältnismäßig geringen Überschuß von Methylalkohol sehr befriedigende Resultate bekommen kann, vorausgesetzt, daß die Schwefelsäure in genügend großer Menge anwesend ist. Das Verhältnis 1 KBr : 3 H_2SO_4 scheint das angemessene zu sein. Durch vorsichtige Wärmezufuhr kann die Reaktionsgeschwindigkeit derart geregelt werden, daß die Bildung von Bromwasserstoff auch bei einem geringen Überschuß an Methylalkohol ganz untergeordnet wird.

Um einige Anhaltspunkte betreffs der gegenwärtigen Darstellungskosten des Methylbromids nach den verschiedenen Modifikationen meiner Methode und nach dem Verfahren von Steinkopf und Schwen zu erhalten, können z. B. die Notierungen in der letzten, mir zugänglichen Preisliste von Kahlbaum (Oktober 1921) zugrunde gelegt werden. Die so gefundenen Kosten der zur Darstellung von 100 g CH_3Br nötigen Ausgangsmaterialien, sowie die unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Ausbeuten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, wo die als A und B bezeichneten Versuche den Ergebnissen aus meiner ersten Mitteilung (a. a. O.) entsprechen.

Versuch	Molekularverhältnisse der Reagenzien			Ausbeute an CH_3Br in % der Theorie	Materialkosten zur Darstellung von 100 g CH_3Br nach Kahlbaums Preisliste Okt. 1921
	KBr	H_2SO_4	$CH_3.OH$		
A	1	2,3	5,6	84,2	14,04 ℳ
B	1	2,3	5	67,7	16,26 „
I	1	3	3,7	96,7	10,11 „
II	1	3	3	93,5	9,46 „
III	1	3	2	97,3	7,75 „
IV	1	3	1,25	95,9	6,82 „
Nach der Methode von Steinkopf und Schwen	1 Br	0,5 P	2,5	77	8,22 „

Auch mit den heutigen abnormen Preisverhältnissen läßt sich also die Darstellung des Methylbromids nach meiner Methode nicht unbedeutend billiger als nach Steinkopf und Schwen durchführen. Je mehr die Preisverhältnisse der Chemikalien sich den vor dem Kriege herrschenden annähern, um so vorteilhafter wird sich meine Methode vom ökonomischen Gesichtspunkt aus stellen. Daß sie für die Praxis besser geeignet ist und vielleicht auch schon vor meiner ersten Publikation zur fabrikmäßigen Darstellung von Methylbromid hier und da angewandt wurde, halte ich für wahrscheinlich.

Experimentalfältet bei Stockholm, Februar 1922.